

Resums

Quina és la influència humana en el canvi climàtic actual?

Joan O. GRIMALT

Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona

Consell Superior d'Investigacions Científiques

La humanitat ha aconseguit desenvolupar mètodes de despesa d'energia que no estan a l'abast de cap altre organisme de la natura. La invenció de màquines que treuen energia de processos de generació de calor donà pas a la revolució industrial del segle XIX i permeté un gran progrés. No obstant això, aquest avenç també donà lloc a un important augment de diòxid de carboni a l'atmosfera. En els darrers cent cinquanta anys, la concentració d'aquest gas ha augmentat unes 100 parts per milió (ppm) a causa de l'ésser humà, la qual és més gran que la concentració natural cada vegada que el nostre planeta passa d'època glacial a època interglacial (90 ppm). A més, el nivell actual (380 ppm) és més alt que el de totes les èpoques interglacials (280 ppm) i glacials (190 ppm) del quaternari. El planeta es troba en unes condicions totalment imprevisibles segons l'evolució natural.

Amb una probabilitat del 95 %, la temperatura mitjana dels últims anys és superior a l'observada en els darrers dos mil anys. Aquest augment (actualment 0,6 °C) ha generat un desgel generalitzat a les muntanyes, però també s'observa en zones dels pols Nord i Sud. A causa d'aquest desgel i de l'augment de temperatura de les masses d'aigua, el nivell de la mar ha pujat uns 17 cm en el segle XX.

Malgrat això, només som a l'inici del procés. El Panell Internacional sobre el Canvi Climàtic, en el darrer informe de l'any 2007, prediu per a finals de segle nivells de diòxid de carboni entre 500 i 950 parts per milió, que produiran increments de temperatura mitjans addicionals (respecte a l'interval 1980-1999) entre 1,1 °C i 6,4 °C i increments addicionals del nivell de la mar entre 18 i 59 cm.

És difícil fer-se càrrec del que volen dir aquests canvis. Un dels problemes principals és que amb els coneixements actuals no es pot passar de la predicció general a la particular centrant-se en un espai i un temps concrets. Això disminueix fortament l'impacte sobre l'opinió

pública. Malgrat aquesta percepció, és bo recordar que onze dels últims dotze anys (1995-2006) són els de temperatura mitjana més alta. En el cas d'Europa, l'any 2003 es produí una desviació en positiu d'aquestes tendències i es registrà l'estiu més calent dels últims cinc-cents anys (amb desviacions mensuals positives de fins a 7 °C). Segons dades de l'OMS, aquestes desviacions suposaren increments de mortalitat de 22.000-45.000 persones (6.000 a l'Estat espanyol).

Si s'arriba als nivells més alts de diòxid de carboni predits, a Europa els canvis suposaran la desaparició de bona part de la neu de les muntanyes. A la península Ibèrica també es produirà la desaparició de bona part de la Manga del Mar Menor i dels deltes de l'Ebre, del Llobregat i del Guadalquivir. Però, només amb la tendència actual, a les platges es preveuen retrocessos mitjans d'entre deu i quinze metres de línia de costa per a l'any 2050. En els països tropicals d'Amèrica s'observa una correspondència entre l'increment d'huracans d'intensitat més alta (5) i l'augment de temperatura.

En aquesta conferència es mostraran els aspectes principals del canvi que s'està produint i es mostraran les dades i fonts d'informació en què es basen les observacions. La presentació s'estructurarà al voltant de tres preguntes: què passa?, per què passa? i per què passa ara?

Catalitzadors: els aliats de la química

Carmen CLAVER

Departament de Química Física i Inorgànica

Facultat de Química

Universitat Rovira i Virgili

La presentació s'inicia amb una visió general dels productes i processos químics presents en la vida quotidiana, per a introduir després el paper dels catalitzadors en la indústria química i el desenvolupament sostenible.

Els conceptes de *economia atòmica* i *selectivitat* s'integren al voltant de la idea d'ajudar a produir els béns que necessitem, l'estalvi d'energia i el manteniment de l'entorn. Un cop aclarits alguns conceptes elementals de catàlisi, es descriuen els diferents tipus de catalitzadors, amb exemples que constitueixen innovacions tecnològiques importants, com ara els catalitzadors heterogenis dels motors de combustió de gasolina dels automòbils. L'activació catalítica d'una molècula tan petita com l'hidrogen molecular s'utilitza per a presentar diferents tipus de processos catalítics, alguns dels quals han estat estudiats per investigadors que després han estat guardonats amb el Premi Nobel de Química per aquests treballs. Així, en els darrers anys s'han premiat estudis sobre els catalitzadors per a hidrogenació asimètrica (2001) o el mecanisme de la síntesi de l'amoníac (2007) .

Finalment, es tracten els conceptes de *enantioselectivitat* i *catàlisi asimètrica*, especialment la influència que tenen en els processos biològics i la síntesi de fàrmacs. En aquesta darrera part, relativa a la síntesi asimètrica, es descriuen processos desenvolupats en el nostre grup de recerca utilitzant catalitzadors amb lligands modulars derivats de carbohidrats en reaccions enantioselectives d'hidrogenació (Ir), carbonilació (Rh) i alquilació al·lílica (Pd) incloent-hi la utilització de nanopartícules metàl·liques en catàlisi asimètrica.

La revolució genòmica: perspectiva d'un químic computacional

Modesto OROZCO

Institut de Recerca Biomèdica, Parc Científic de Barcelona

Computational Biology Program, Barcelona Supercomputing Center

Instituto Nacional de Bioinformática

Departament de Bioquímica i Biologia Molecular, Universitat de Barcelona

La ciència al començament del segle XXI s'ha caracteritzat per dues tendències fonamentals: a) la disrupció de les barreres artefactuals entre àrees de coneixement, i b) la irrupció de mètodes robotitzats altament eficaços que permeten obtenir al laboratori volums ingents de dades, pobres en general d'informació.

La biologia és probablement el paradigma de ciència en eclosió com a resultat de la robotització del laboratori. La gran quantitat de dades derivades dels projectes massius de seqüenciació, genotipatge, genòmica estructural, etc., no pot ser processada per manca d'esquemes de racionalització prou potents per a extreure la informació útil dels petaoctets d'informació disponible. És en aquest entorn que la química computacional té un paper com a eina que, convenientment adaptada a les particularitats dels sistemes vius, pot donar-nos una visió racionalitzadora del que Coulson anomenava «els sistemes químics més perversos».

En la presentació, plantejaré quins són els reptes més importants als quals ens enfrontem per tal de descriure químicament el comportament dels sistemes vius, i faré un breu recorregut pels camins científics que porten un químic computacional a interessar-se pels sistemes biològics i a treballar-hi.

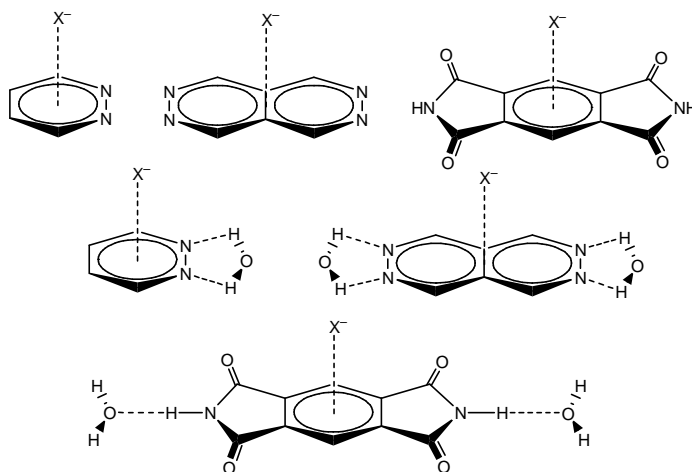
EFFECTES SINERGÈTICS ENTRE INTERACCIONS ANIÓ- π I D'ENLLAÇ D'HIDROGEN

Daniel Escudero, David Quiñonero, Antonio Frontera, Pere M. Deyà.

Departament de Química, Universitat de les Illes Balears, 07122 Palma de Mallorca.

Les interaccions no covalents juguen un paper fonamental a moltes àrees de la química moderna.¹ Entre elles, les interaccions anió- π han atret molta atenció en el darrers cinc anys. Han aparegut a la bibliografia un gran nombre de treballs teòrics² i experimentals³ que demostren que les interaccions anió- π juguen un paper fonamental en algunes àrees de la química, com són el reconeixement molecular⁴ i el transport d'anions a través de la membrana cel·lular.⁵

En aquesta comunicació nosaltres presentem un estudi preliminar d'efectes cooperatius entre dues interaccions no covalents, com són les interaccions anió- π i les d'enllaç d'hidrogen. Així, estudiem de forma teòrica, emprant càlculs *ab initio* d'alt nivell (MP2/6-31++G**), efectes sinèrgics entre les dues interaccions quan coexisteixen en un mateix complex. Hem calculat els complexos d'alguns anells aromàtics amb anions (veure Figura), primer sense formar enllaços d'hidrogen i després participant tant com a donador o acceptor d'enllaç d'hidrogen. Els resultats preliminars indiquen que existeixen efectes cooperatius entre les dues interaccions i que l'existència d'enllaços d'hidrogen a la unitat aromàtica influeix sobre la interacció anió- π i viceversa.



- 1.- Meyer, E. A.; Castellano, R. K.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210.
- 2.- (a) Quiñonero, D.; Garau, C.; Rotger, C.; Frontera, A.; Ballester, P.; Costa, A.; Deyà, P. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3389. (b) Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8593. (c) Mascal, M.; Armstrong, A.; Bartberger, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6274. (d) Gamez, P.; Mooibroek, T. J.; Teat, S. J.; Reedijk, J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 435.
- 3.- (a) Frontera, A.; Saczewski, F.; Gdaniec, M.; Dziemidowicz-Borys, E.; Kurland, A.; Deyà, P. M.; Quiñonero, D.; Garau, C. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6560. (b) Gil-Ramirez, G.; Benet-Buchholz, J.; Escudero-Adan, E. C.; Ballester, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3820.
- 4.- de Hoog, P.; Gamez, P.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Reedijk, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5815.
- 5.- (a) Gorteau, V.; Bollot, G.; Mareda, J.; Perez-Velasco, A.; Matile, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14788. (b) Gorteau, V.; Bollot, G.; Mareda, J.; Matile, S. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3000.

SELECTIVITAT PEL METALL I FLEXIBILITAT DEL CENTRE ACTIU D'ALDOLASES DEPENDENTS DEL FOSFAT DE DIHIDROXIACETONA

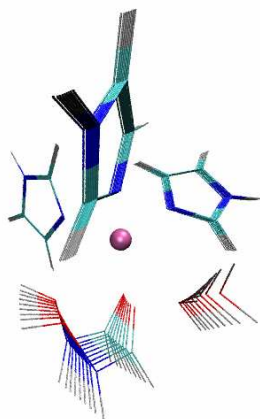
Aurora Jiménez Rodríguez¹, Pere Clapés Saborit¹, Ramon Crehuet Simon¹

¹ Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona (IIQAB-CSIC)

Les aldolases dependents del fosfat de dihidroxiacetona (DHAP), que catalitzen la condensació aldòlica de la DHAP amb gran varietat d'aldehids, són enzims particularment interessants en biocatàlisi ja que poden ser utilitzats en l'etapa clau de la síntesi de compostos aminopolihidroxilats amb activitat biològica. Aquests compostos són sintetitzats i estudiats per un grup experimental amb el qual mantenim una estreta col·laboració, però els resultats que obtenen no són predictibles ni explicables amb la informació del mecanisme que es té actualment d'aquests enzims.

En el present treball es presenten càlculs computacionals d'alt nivell, amb un sistema model del centre actiu, que han ajudat a entendre aspectes del mecanisme catalític com és el paper que juga el metall zinc (present al centre actiu). S'ha estudiat la selectivitat dels enzims considerats pel zinc (II) i altres metalls, així com l'efecte de la substitució del metall natural.

Càlculs paral·lels dels modes normals d'un dels enzims mostren com alguns dels modes de baixa freqüència produeixen deformacions en el centre actiu que afavoreixen la coordinació-descoordinació dels substrats al zinc durant el mecanisme de reacció. Per aquest procés és fonamental la labilitat del zinc i pot ser una raó per la qual és aquest el metall present en el centre actiu.



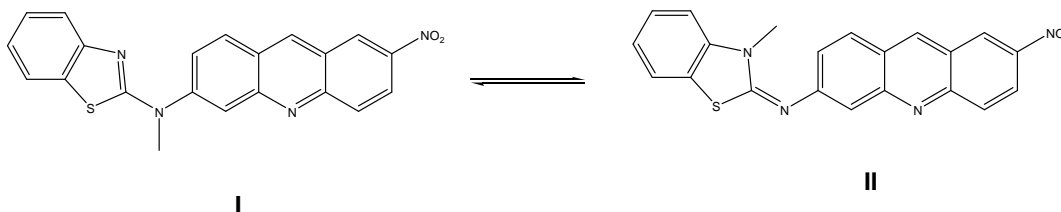
**TAUTOMERÍA I PROPIETATS ELECTRÒNIQUES. SINTESI,
CARACTERITZACIÓ, ESTUDI TEÒRIC-COMPUTACIONAL I
DETERMINACIÓ EXPERIMENTAL DE PROPIETATS FÍSiques DE
BENZOTIAZOLILAMINOACRIDINES TAUTOMÈRIQUES.**

S.Latorre¹, J.M. Bofill*¹, F. López-Calahorra*¹.

¹Dept. Química Orgànica, Universitat de Barcelona.
Martí Franqués a-aa, 08028 Barcelona.

En un treball previ vam proposar que les molècules tautomèriques en equilibri benzotiazol-2-il-(7-nitroacridin-3-il)amina (**a**: **I**, R = H) i (3H-benzotiazol-2-ilidene)-(7-nitroacridin-3-il)amina (**b**: **II**, R = H) donen lloc a respostes òptiques no lineals d'eficàcies lluminoses considerablement diferents, essent l'estructura de tipus **II** la de més elevada resposta.

Per tal de demostrar la nostra hipòtesi, hem preparat els seus anàlegs metilats sense possibilitat de tautomerització **c** (**I**, R = CH₃) i **d** (**II**, R = CH₃).



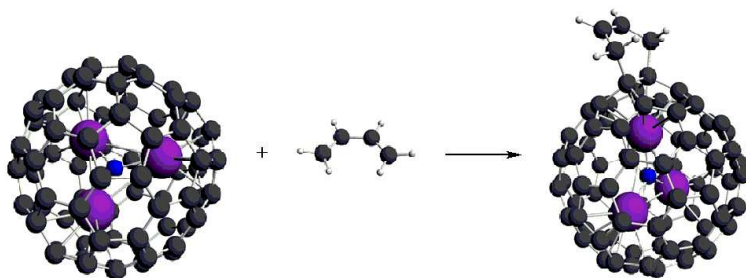
Simultàniament, hem posat a punt un mètode de desenvolupament teòric per al càlcul de les hiperpolaritzabilitats de segon ordre basat en hamiltonians efectius de tipus empíric que avalen l'encertat de la nostra predicció.

ESTUDI TEÒRIC DE LA REACCIÓ DE DIELS-ALDER EN EL FUL·LERÈ TNT ENDOHÈDRIC $Sc_3N@C_{78}$

Sílvia Osuna¹, Marcel Swart¹ i Miquel Solà¹

¹ Institut de Química Computacional, Universitat de Girona, 17071, Girona

En aquesta comunicació es descriu per primer cop la reactivitat de tots els enllaços no equivalents d'un ful·lerè i metal·loful·lerè. En concret, s'ha estudiat la termodinàmica i la cinètica de la reacció de Diels-Alder [4+2] entre el 1,3-butadiè i el ful·lerè lliure C_{78} , i a més, entre el butadiè i el metal·loful·lerè endohèdric $Sc_3N@C_{78}$. La reacció s'ha estudiat per a tots els enllaços no equivalents a nivell de BP86/TZP. El canvi en la reactivitat exohèdrica quan un cluster metàl·lic s'encapsula a l'interior de la cavitat ful·lerènica és remarcable, ja que d'una banda, la reactivitat del compost endohèdric es veu reduïda i de l'altra, la reacció sobre el ful·lerè lliure i endohèdric porta a diferents productes de cicloadició.



¹ Osuna, S; Swart, M; Campanera, J.M; Poblet, J.M.; Solà, M; *in preparation*.

² Stevenson, S.; Fowler, P. W.; Heine, T.; Duchamp, J. C.; Rice, G.; Glass, T.; Harich, K.; Hajdu, E.; Bible, R.; Dorn, H. C. *Nature* **2000**, *408*, 427-428.

³ Campanera, J. M.; C. Bo; Poblet, J. M. In *J. Org. Chem.* **2006**; *71*, 46-54.

MECANISMES DE FORMACIÓ DE POLIOXOMETALATS PAS A PAS

Antonio Rodríguez-Fortea¹, Li-Kai Yan², Laia Vilà¹, Jorge A. Fernandez¹, Josep M. Poble¹

¹ Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, C/Marcel·lí Domingo s/n,
Tarragona

² Faculty of Chemistry, Institute of Functional Material Chemistry, Northeast Normal University,
Changchun, 130024, People's Republic of China

En la química del Mo i W destaca la formació d'un gran nombre de poliàcids, coneguts amb el nom de polioxometalats. Els polioxometalats (POMs) són clusters de metalls (normalment Mo, W, V) i oxigen.¹ L'any 1862 es va descriure el primer POM de fórmula $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Als inicis de la dècada de 1930 Keggin resolgué l'estructura de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aplicant la tècnica de la difracció de RX. A partir d'aquest moment es van sintetitzar i resoldre un gran nombre de POMs.^{2,3} La família dels POMs es divideix en dues branques, d'una banda tenim els isopolianions (IPAs) formats per metalls (Mo, W, ...) a més d'oxigen; i de l'altra tenim els heteropolianions (HPAs), que contenen a més del metall un altre element, per exemple P, As, Si, etc. Degut a les seves interessants característiques físiques i químiques els POMs tenen aplicacions potencials en diversos camps, per exemple medicina, catàlisi, ciència dels materials, magnetisme molecular, anàlisi químics, etc.

Segons el nombre de nuclis de metall enllaçats mitjançant oxígens tindrem diferents estructures. L'estructura que implica un menor nombre de metalls es l'anomenada estructura de Lindqvist, $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. L'objectiu del nostre treball és donar una explicació teòrica a la formació dels polioxometalats. Per tal de discernir els mecanismes de formació dels POMs ens hem centrat en estudiar els primers passos en l'obtenció de l'anió de Lindqvist.

Es presentaran els resultats obtinguts en el procés d'agregació, la formació d'espècies di-, trinuclears, etc. Finalment s'exposaran els mecanismes proposats i es discutiran.

1.- M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin. 1983, pag. 26.

2.- C. L. Hill, ed., *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 390 (apartat dedicat als Polioxometalats).

3.- M. T. Pope and A. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 1991, **30**, 34.

**ESTUDI AB INITIO DE LA DESACTIVACIÓ NO RADIATIVA DEL
4-AMINOBENZONITRIL I 2,3,5,6-TETRAFLUORO-4-AMINOBENZONITRIL**

Mar Reguero¹, Isabel Gómez², Mireia Segado

¹ Departament de Química Física i Inorgànica, Universitat Rovira i Virgili, C/Marcel·lí Domingo s/n,
Tarragona

² Departament de Química Física, Universitat de Barcelona.

La fluorescència dual i la transferència intramolecular de càrrega son dos fenòmens característics dels sistemes donors-acceptors. En la família dels aminobenzonitrils les dues bandes d' emissió de fluorescència s'assignen a una banda normal provenint de l' emissió des de l' estat local excitat (caràcter $\pi-\pi^*$) en la primera superfície excitada (S1) i a una banda anòmala provenint de l'emissió de l' estat de transferència de càrrega (ICT) en la superfície S1).

Partint d'un previ estudi experimental del aminobenzonitril i el seu anàleg tetrafluorat, s'observa que difereixen enormement en el rendiment quàntic de fluorescència. Les possibles reaccions competitives a aquest són la fosforescència, la transferència intramolecular de càrrega i la desactivació no radiativa mitjançant conversió interna.

Analitzant resultats experimentals els quals detallen que el rendiment de fosforescència del 2,3,5,6-tetrafluoro-4-aminobenzonitril té un rendiment $1 \cdot 10^{-5}$, i que en dissolvents alcans no s'observa el estat ICT. Podem considerar que la emissió de fluorescència es quènchada des de l'estat LE per una ràpida desactivació no radiativa activada tèrmicament mitjançant una conversió interna.

Per tant l'objectiu d'aquest treball es l'estudi del mecanisme de desactivació no radiatiu del 4-Aminobenzonitril i el seu derivat 2,3,5,6-tetrafluoro-4-aminobenzonitril amb el mètodes ab initio CASSCF/CASPT2. Les interseccions còniques han sigut localitzades entre la superfície fonamental i la primera excitada. El fet que la conversió interna sigui activada tèrmicament ens ha suggerit la presència de estats de transició i la exploració del camí de reacció i la localització d' estats de transició.

1. S.I. Druzhinin, A. Demeter, V.A. Galievsky, T. Yoshihara and K.A. Zachariasse. *J. Phys. Chem. A* 2003, *107*, 8075-8085.

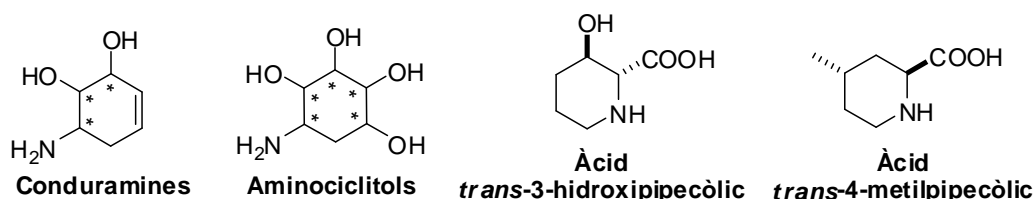
2. I. Gómez, M. Reguero, M. Boggio-Pasqua and M. A. Robb. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 7119-7129.

SÍNTESI ASIMÈTRICA DE PRODUCTES AMB INTERÈS FARMACOLÒGIC A PARTIR D'EPOXIALCOHOLS INSATURATS

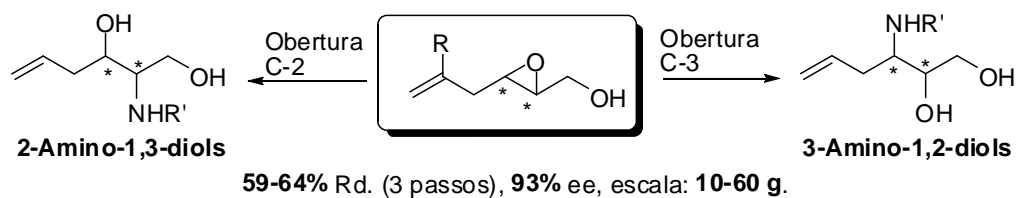
Carlos Alegret, Antoni Riera

Unitat de Recerca en Síntesi Asimètrica (URSA-PCB), Institute for Research in Biomedicine (IRB) i Departament de Química Orgànica, Universitat de Barcelona.

Els aminoalcohols i aminoàcids són un conjunt de compostos àmpliament distribuïts en la naturalesa. A més, representen uns intermedis molt útils i valuosos per a la síntesi d'altres productes naturals o amb interès farmacològic, com ho són per exemple els aminocarasucs o els àcids piperídics.



Aquests productes es poden obtenir a partir d'epoxialcohols insaturats, els quals sovint són assequibles amb elevada puresa òptica a través de l'epoxidació asimètrica de Sharpless. L'obertura d'aquests amb nucleòfils nitrogenats amb un control de la regioquímica és un procés que ja ha estat estudiat en profunditat en el nostre grup de recerca, donant lloc a 2-amino-1,3-diols i 3-amino-1,2-diols insaturats. Aquests permeten, mitjançant la manipulació del grup diol i de l'olefina, l'obtenció d'un gran nombre de productes, incloent (hidroxi)aminoàcids, aminosucres, azasucres i alcaloides. En aquesta trobada presentarem els nous avenços realitzats a partir de 2,3-epoxi-5-hexen-1-ols, els quals s'han pogut obtenir a escala multigram, amb bon rendiment i elevada puresa òptica. Per una banda, l'obertura en C-2 ha permès l'obtenció de l'àcid *trans*-3-hidroxipiperidic, mentre que l'obertura en C-3 ha donat lloc a l'obtenció d'aminocarasucs (conduramines i aminociclitols) i de l'àcid *trans*-4-metilpiperidic.



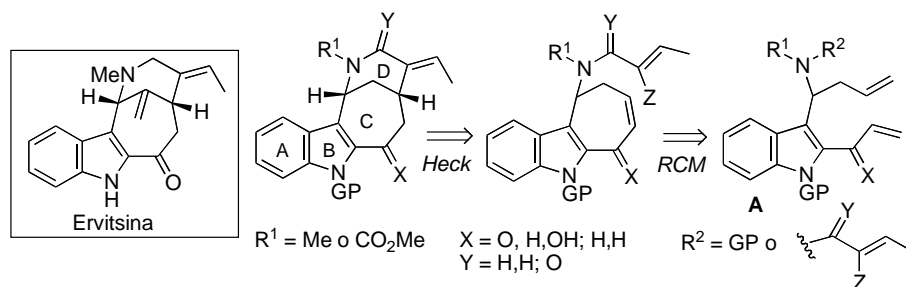
METODOLOGIES D'ANULACIÓ HETEROCÍCLICA: REACCIONS DE RCM I PROMOGUDES PER PAL·LADI (0)

Sandra Alonso, Ester Zulaica, Daniel Solé i M.-Lluïsa Bennasar

Laboratori de Química Orgànica, Facultat de Farmàcia, i Institut de Biomedicina (IBUB),
Universitat de Barcelona

El nostre grup de recerca està interessat en desenvolupar metodologies d'anulació aplicables a substrats heterocíclics i la seva aplicació posterior a la síntesi de productes naturals o altres compostos bioactius d'estructura policíclica. En concret, s'ha centrat l'atenció en la combinació de dues reaccions mediades per metalls d'eficàcia prou reconeguda per a la formació d'enllaços carboni-carboni: la reacció de ring-closing metathesis (RCM)¹ i la reacció intramolecular de Heck.²

En aquesta comunicació descriurem el resultat obtingut en l'aplicació d'aquesta estratègia de doble anulació a la síntesi de l'ervitsina, un alcaloide indòlic amb un esquelet tetracíclic únic que conté un sistema d'azabicclo[4.3.1]decà fusionat amb l'anell indòlic i dos substituents alquilidè exocíclics. Com es pot veure a l'esquema representat a continuació, la reacció de RCM a partir d'un 2,3-(dialquenil)indole (**A**) generaria un ciclohepta[*b*]indole (sistema tricíclic ABC de l'alcaloide), amb la funcionalització apropiada per a la posterior reacció intramolecular de Heck amb l'halur vinílic.



- (1) (a) Grubbs, R. H. Ed.; *Handbook of Metathesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; Vol. 2. (b) Deiters, A.; Martin, S. F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2199–2238.
- (2) (a) Bräse, S.; de Meijere, A. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; de Meijere, A.; Diederich, F., Eds; Wiley-WCH: New York, 2004; pp. 217-316. (b) Zeni, G.; Larock, R. C. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4644-4680.

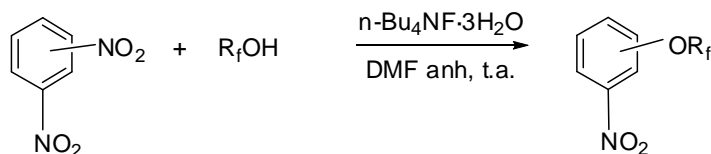
**CURIOSITATS MECANÍSTIQUES DE LES SUBSTITUCIONS NUCLEÒFILES
AROMÀTIQUES DE GRUPS NITRO AMB ALCOHOLS POLIFLUORATS.**

Helena Comalrena, Rosa M. Sebastián, Jordi Marquet

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Cerdanyola del Vallès, 08193-
Barcelona; helena.comalrena@uab.cat

Les propietats que proporcionen als materials la presència d'àtoms de fluor en les seves estructures han generat múltiples usos dels compostos polifluorats,¹ com ara l'ús en catàlisi bifàsica, en farmacologia, com a estabilitzants de nanopartícules, etc. i han augmentat l'interès envers aquests, desenvolupant-se nous productes, noves rutes sintètiques i estudis mecanístics.² Aquest últim és l'objectiu d'estudi del present treball.

La nostra feina ha consistit en un estudi exhaustiu de la substitució nucleòfila aromàtica de grups nitro mitjançant nucleòfils fluorats:



Aquesta ha esdevingut molt atractiva degut a les múltiples qüestions que es plantegen: la baixa nucleofilia dels alcohols fluorats respecte els no fluorats però més reactius i efectius que aquests últims, la detecció de radicals en el medi, l'elevada dependència respecte les condicions experimentals (concentració dels reactius de partida, presència d'H₂O, tipus d'atmosfera...), la necessitat d'una base per iniciar la reacció, etc. Els resultats obtinguts han estat en alguns casos sorprenents.

L'aplicació dels coneixements adquirits sobre la reactivitat dels alcohols polifluorats a la formació de carbamats (reacció directa del fenilisocianat amb alcohols polifluorats) fa aquest estudi encara més interessant.

1.- Tejero, I.; Huertas, I.; Gonzalez-Lafont, A.; Lluch, J. M.; Marquet, J. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1718

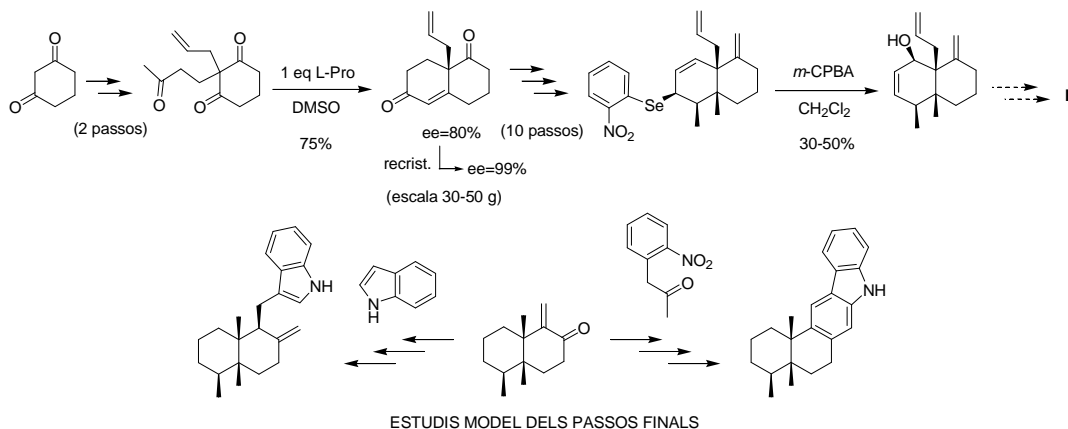
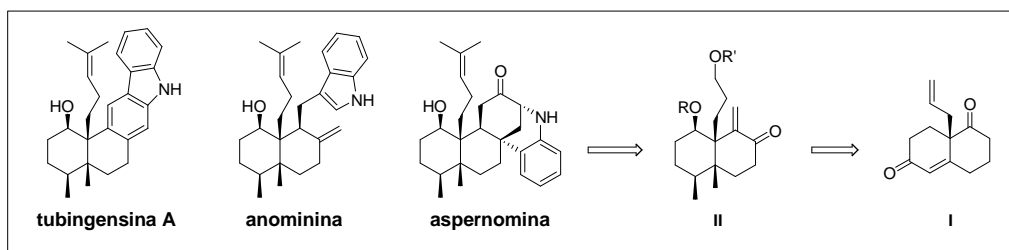
2.- Banks, R.E.; Smart, B.E.; Tatlow, J.C. (Eds), *Organofluorine Chemistry. Principles and Commercial Applications*, Plenum, New York, 1994.

APROXIMACIÓ A LA SÍNTESI ENANTIOSELECTIVA DE LA TUBINGENSINA A, ANOMININA I ASPERNOMINA

Gorka Etxebarria-Jardí, Ben Bradshaw i Josep Bonjoch

Laboratori de Química Orgànica. Facultat de Farmàcia, Institut de Biomedicina de la
Universitat de Barcelona (IBUB), av. Joan XXIII s/n, 08028 Barcelona

La tubingensina A, l'anominina i l'aspernomina són tres productes naturals que s'aïllen dels fongs *Aspergillus Tubingensis* i *Asp. Nomius*. Presenten activitat *in vitro* contra el virus *herpes simplex* tipus I, contra tres tipus de tumors sòlids humans, i també activitat insecticida. Degut a la seva semblança estructural es decidí dissenyar una aproximació sintètica que permetés obtenir els tres productes des d'un intermig avançat comú (II). En aquesta comunicació s'exposa la síntesi total de II i els assajos de les darreres etapes del procés sintètic que implica la introducció dels fragments heterocíclics. En la primera part els processos clau són: la ciclació induïda per L-prolina, la introducció diestereoselectiva dels dos grups metil, i la transposició de l'àtom d'oxigen mitjançant un procés sigmatròpic. Els passos finals s'assajaren exitosament amb un model més simple, obtenint-se les estructures policícliques de l'anominina i la tubingensina A.



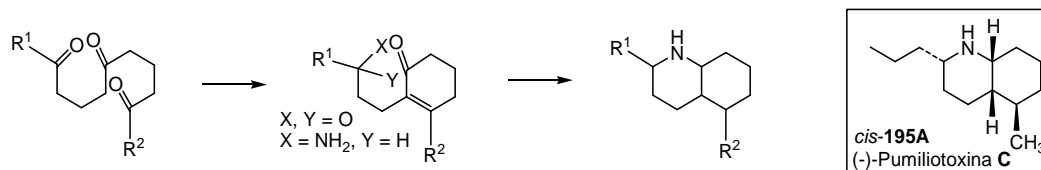
SÍNTESI BIOMIMÈTICA ENANTIOSELECTIVA D'ALCALOIDES DECAHIDROQUINOLÍNICS AÏLLATS D'AMFIBIS

Mercedes Amat, Rosa Griera, Robert Fabregat, i Joan Bosch

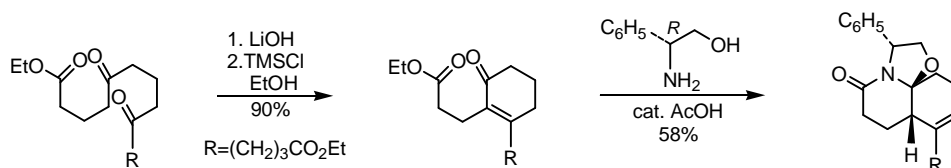
Laboratori de Química Orgànica, Facultat de Farmàcia, i Institut de Biomedicina,
Universitat de Barcelona

Les granotes neotropicals de la família *Dendrobatidae* produeixen una extraordinària varietat d'alcaloides decahidroquinolínics amb important activitat farmacològica.¹ L'exemple més representatiu d'aquests alcaloides amfíbics és el *cis*-**195A** (conegut com a Pumiliotoxina C), aïllat per primer cop el 1969 d'exemplars de *Dendrobates pumilio*.

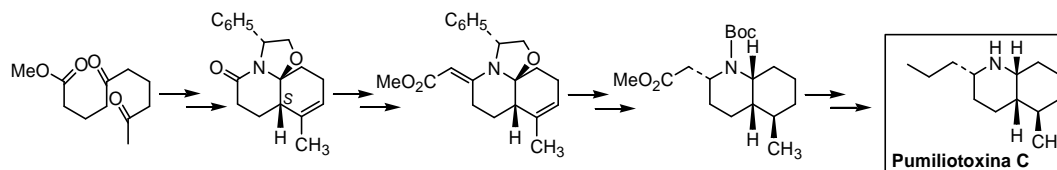
Tot i que no hi ha resultats concloents sobre la biosíntesi d'aquestes toxines, alguns estudis proposen el seu origen biogenètic en la ruta dels policètidis mitjançant reaccions d'aminociclació dels intermedis policarbonílics.²



Presentem una aproximació biomimètica als alcaloides decahidroquinolínics, on l'*(R)*-fenilglicinol intervé en l'etapa clau de la biosíntesi com la font quiral latent d'amoniac.



Emprant l'1,5-policarbonil adequat, la ciclocondensació biomimètica presentada permet la síntesi enantioselectiva d'una gran varietat de decahidroquinolines 2,5-disubstituídes.



[1] J. W. Daly, *et al.*, *J. Nat. Prod.* **2005**, 68, 1556; [2] U. Scholz, *et al.*, *Nat. Prod. Rep.* **2000**, 17, 349

Agraïments: Ministerio de Ciencia y Tecnología-FEDER (Project CTQ2006-02390/BQU) i al DURSI, Generalitat de Catalunya (Grant 2005SGR-0603) pel finançament.

**SÍNTESI D'ANÀLEGS CICLOHEXÈNICS DE NUCLEÒSIDS
ENANTIOMÈRICAMENT PURS**

Èric Ferrer, Ramon Alibés, Félix Busqué, Pedro de March.

Grup de Síntesi Orgànica Estereoselectiva. Departament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona. eric.ferrer@uab.cat

El disseny de nous agents antivírics més eficaços i selectius, especialment els relacionats contral el virus de la SIDA, és un dels objectius principals de la química mèdica. En la cerca de tractaments quimioterapèutics contra el virus d'Immunodeficiència Humana (VIH), els virus *herpes simplex* (HSV-1 i HSV-2) o el virus de l'Hepatitis B (HBV), els esforços s'han centrat en la síntesi d'anàlegs de nucleòsids naturals.¹ D'entre els diferents anàlegs de nucleòsids sintetitzats fins avui, cal destacar el grup d'anàlegs de nucleòsids carbocíclics, com per exemple el carbovir (veure Figura 1), on el fragment de carbohidrat d'un nucleòsid natural ha estat substituït per un anell de ciclopentè. Dins d'aquests, els anàlegs de sis baules, especialment els ciclohexènics, han estat poc estudiats, malgrat que s'ha demostrat que són bons biomimetitzadors dels nucleòsids naturals² i que mostren una intensa activitat antiherpètica, com és el cas del D-ciclohexenil G,³ anàloga a medicaments utilitzats avui en dia.

El nostre grup de recerca ha dissenyat una nova estratègia sintètica per preparar diferents anàlegs ciclohexènics de nucleòsids enantiomèricament purs. En concret, es presentarà una nova aproximació sintètica a anàlegs de nucleòsids del tipus 4'-hidroxiciclohexenil, utilitzant com a precursor quiral el monoacetal de la 1,4-ciclohexandiona, (+)-**1**, conjuntament amb els resultats "preliminars" de la seva activitat anti-VIH.

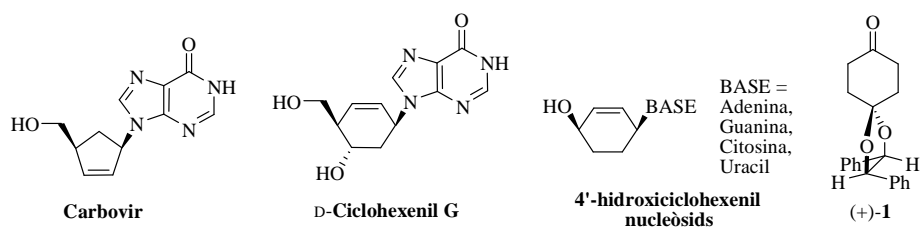


Figura 1

- 1.- De Clercq, E. *J. Clin. Virol.* **2004**, *30*, 115-133.
- 2.- (a) Wang, J.; Froeyen, M.; Herdewijn, P. *Adv. Antivir. Drug Des.* **2004**, *4*, 119-145. (b) Wang, J.; Viña, D.; Busson, R.; Herdewijn, P. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4499-4505.
- 3.- (a) Wang, J.; Morral, J.; Hendrix, C.; Herdewijn, P. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8478-8482. (b) Wang, J.; Herdewijn, P. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7820-7827.

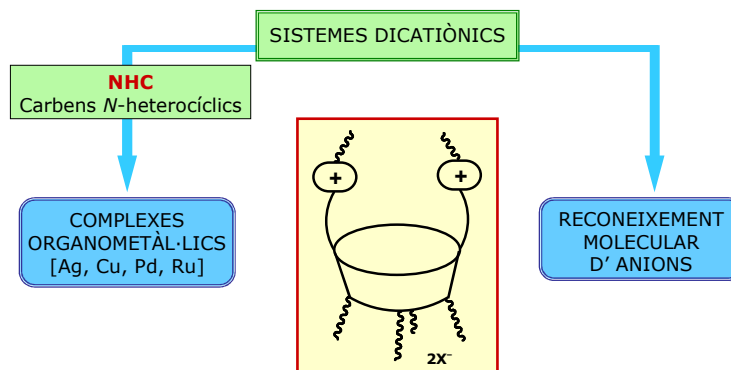
ENTRAMATS MOLECULARS D'IMIDAZOLI-CALIX[4]ARÈ

Cristina Garcia de Miguel, Immaculada Dinarès, i Ermitas Alcalde.

Laboratori de Química Orgànica, Facultat de Farmàcia, Universitat de Barcelona, Av. Joan XXIII s/n, 08028-Barcelona.

En els darrers anys han estat desenvolupats una ampli ventall d'entramats moleculars basats en sals d'imidazoli que han proporcionat avenços en camps com el coneixement de carbens *N*-heterocíclics (NHC) estables i les seves aplicacions, l'estudi de la química del reconeixement molecular d'anions, o la seva utilització com a líquids iònics.

Des de fa temps, el nostre grup d'investigació s'ha centrat en l'estudi de la química de sals quaternàries d'azolilazoli, principalment en sals d'imidazoli^[1] i la trajectòria de la recerca ens ha conduït a adreçar el nostre interès cap el disseny de sistemes catiònics i policatiònics amb sals d'imidazoli com a subunitats.^[2] En aquest context una de les opcions plantejades consisteix en l'incorporació d'unitats d'imidazoli a sistemes organitzats com els calix[4]arens^[3] tenint en compte que aquestes arquitectures proporcionen una plataforma excepcionalment útil per a la preparació de lligands multidentats amb punts d'ancoratge convergents.



En la present comunicació s'exposaran els resultats de la preparació de sals de bis(imidazoli)-calix[4]arè i la formació de complexos de pal·ladi així com el seu comportament, a nivell de sistema catalític, a la reacció de Suzuki-Miyaura.

[1] E.Alcalde, I.Dinarès, N.Mesquida, L.Pérez-García, *Trends in Heterocyclic Systems*, **2000**, *4*, 379-403. [2] E.Alcalde, N.Mesquida, M.Vilaseca, C.Alvarez-Rúa, S.García-Granda. *Supramol. Chem.* **2007**, *19*, 501-509 i referències citades. [3] I.Dinarès, C.Garcia de Miguel, M.Font-Bardia, X.Solans, E.Alcalde. *Organometallics* **2007**, *26*, 5125-5128.

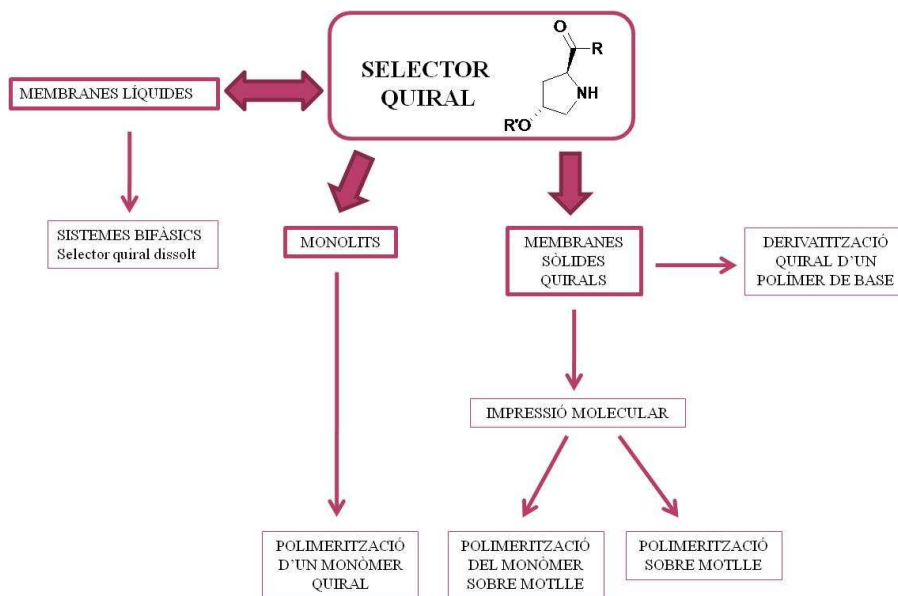
Agraïments: El treball de recerca ha estat subvencionat per el M.E.C. (CTQ2006-1182/BQU). Agrair el reconeixement de l'AGAUR, (2005SGR00158). C. G. de M. agraeix al M.E.C. per la beca F.P.I.

UTILITZACIÓ DE DERIVATS DE L-PROLINA COM A SELECTORS QUIRALS EN LA PREPARACIÓ DE MEMBRANES ENANTIOSELECTIVES

Biotza Gutiérrez, Cristina Minguillón.

Institut de Recerca Biomèdica – Parc Científic de Barcelona (IRB-PCB)

L'elevada exigència per part de la indústria farmacèutica de mètodes, tant analítics com preparatius, que realitzin la completa separació d'enantiòmers ha promogut la recerca de noves metodologies per tal d'assolir aquest objectiu. En aquest context, tot i ocupar la cromatografia líquida un lloc destacat, la utilització de membranes enantioselectives emergeix com a potencial eina per a tal finalitat. Diversos processos basats en el transport selectiu a través de membranes poden ser adaptats a la separació d'enantiòmers. Així, la senzillesa experimental que suposa la utilització dels selectors quirals en dissolució en una membrana líquida permet valorar-ne fàcilment l'enantioselectivitat. D'altra banda, un cop seleccionats els selectors en base a la seva enantioselectivitat, aquests poden incorporar-se sobre un polímer de base o bé construir un polímer utilitzant el selector com a monòmer quiral, un cop derivatitzat de manera adient. S'han realitzat estudis morfològics i de caracterització dels polímers quirals i de les membranes sòlides preparades seguint les diferents metodologies. També s'han comparat els resultats d'enantioselectivitat que aquestes originen.



**ESTUDI COMPUTACIONAL DE LA CICLACIÓ D'1,7-ENYNES CATALITZADA
PER Au(I)**

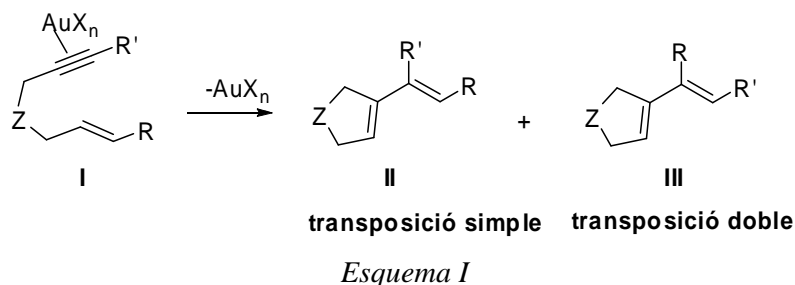
Herrero-Gómez, Elena; Braga, Ataulpa A. C.; Maseras, Feliu; Echavarren, Antonio M.

Institut Català d'Investigació Química. Av. Països Catalans 16

43007 Tarragona

La ciclació d'1,*n*-enins catalitzada per Au(I) ha estat objecte de gran interès aquests darrers anys perquè permet accedir a una gran diversitat de productes a partir de substrats senzills i en condicions de reacció molt suaus.

En el cas d'1,6-enins, la transposició d'esquelet condueix a dos tipus de productes, anomenats de transposició simple i de transposició doble, respectivament (*Esquema I*).¹



Per a 1,7-enins, en les mateixes condicions de reacció s'obtenen només productes de transposició simple.²

En el nostre grup de recerca es va realitzar un estudi computacional de l'esmentada reacció per entendre el seu mecanisme i esbrinar quines són les característiques fonamentals que la diferencien de la ciclació d'1,6-enins. Els resultats obtinguts han mostrat la relació entre la conformació de l'anell de sis membres format en la primera etapa i el tipus de producte final.

1.- (a) Nieto-Oberhuber, C.; López, S.; Jiménez-Núñez, E.; Echavarren, A. M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5916-5923. (b) Cabello, N.; Jiménez-Núñez, E.; Buñuel, E.; Cárdenas, D. J.; Echavarren, A. M. *E. J. Org. Chem* **2007**, 4217-4223.

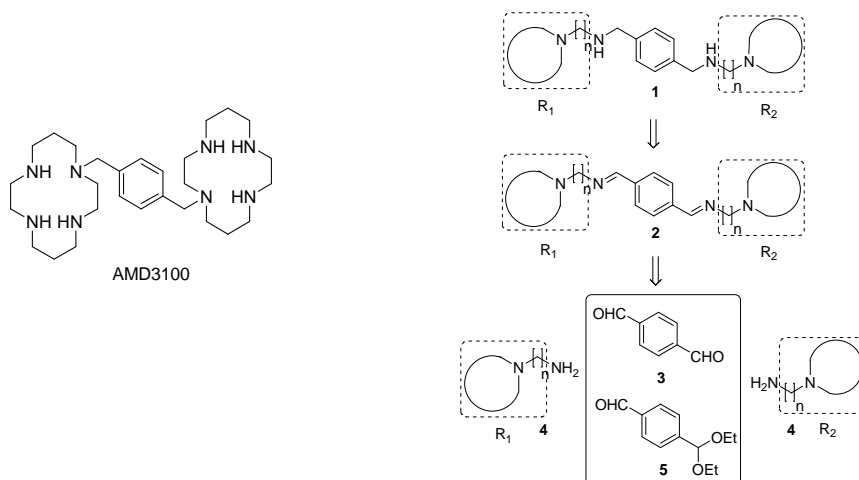
2.- Cabello, N.; Rodríguez, C.; Echavarren, A. M. *Synlett* **2007**, *11*, 1753-1758.

NOUS INHIBIDORS DEL CORRECEPTOR CXCR4 D'ENTRADA DEL VIH

Sofia Pettersson, José I. Borrell i Jordi Teixidó

Grup d'Enginyeria Molecular (GEM), Institut Químic de Sarrià (IQS), Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, E-08017 Barcelona, Espanya

La fusió i entrada del VIH a la cèl·lula hoste han estat validades com a dianes terapèutiques. Malgrat la seva alta basicitat i baixa biodisponibilitat, l'inhibidor de referència *in vitro* de CXCR4 és l'AMD3100, que conté dos sistemes heterocíclics nitrogenats separats per un espaiador aromàtic. S'ha dissenyat una quimioteca combinatòria d'anàlegs a l'AMD3100, és a dir, sistemes polinitrogenats separats per un espaiador *p*-xililènic **1** ($n \neq 0$) i **2** ($n=0$). L'anàlisi retrosintètica d'aquests compostos suggereix com a via d'obtenció l'aminació reductora entre aldehids **3** (si $R_1=R_2$) o **5** (si $R_1 \neq R_2$) i amines **4** ($n \neq 0$) o la condensació d'aldehids **3** o **5** amb hidrazines **4** ($n=0$). S'ha seleccionat un subconjunt reduït de compostos diversos amb PRALINS (*Program for Rational Analysis of Libraries in Silico*, programari desenvolupat en el grup). La seva síntesi i avaluació d'activitat anti-VIH han permès identificar quines són les peces de construcció **4** més actives, que s'han utilitzat per a seleccionar noves molècules de la quimioteca inicial, com a resultat s'ha obtingut una millora en els valors d'activitat. Un nou cicle de selecció i síntesi ha portat a la identificació d'un nou inhibidor de CXCR4 que presenta elevada activitat antiviral (0.008 $\mu\text{g/mL}$) i baixa citotoxicitat.

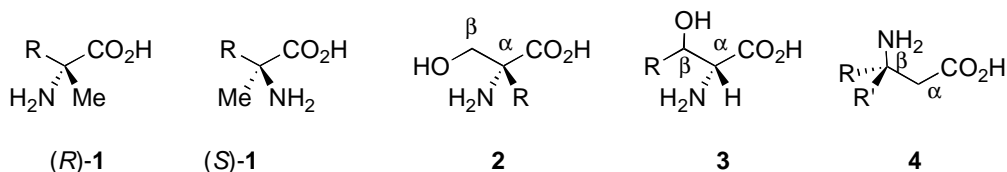


OBTENCIÓ ESTEREOSELECTIVA D'AMINOÀCIDS QUATERNARIS

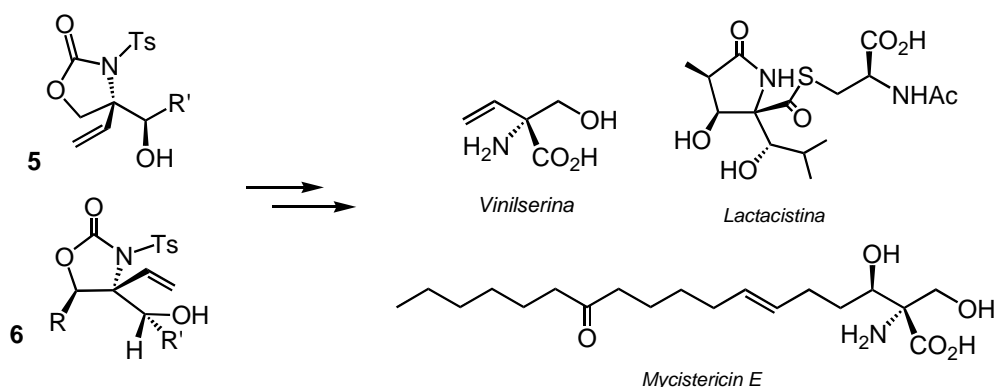
Xavier Ariza, Josep Cornellà, Jordi Garcia, Jordi Ortiz, Carolina Sánchez

Departament de Química Orgànica, Fac. de Química, Universitat de Barcelona

Els darrers anys han estat testimonis d'un creixent interès per la síntesi estereoselectiva d'aminoàcids no naturals. Aquests sintons poden incorporar-se a anàlegs de compostos bioactius i així modificar la seva activitat. D'altra banda, la seva introducció en cadenes peptídiques s'ha utilitzat per realitzar estudis conformacionals. Entre aquests aminoàcids han despertat un especial interès els α -aminoàcids α -alquilats que posseeixen un estereocentre quaternari (p.e. α -metilats com ara **1**) i també els derivats de serina ramificats en α (**2**) o β (**3**). En efecte, aquestes ramificacions provoquen restriccions conformacionals quan l'aminoàcid està incorporat a una cadena peptídica. En aquest sentit, s'han descrit nombrosos estudis conformacionals en anàlegs de proteïnes amb valina, leucina o triptòfan α -metilats. Un altra característica interessant d'aquests compostos és una major resistència a la hidròlisi que afavoreix la seva biodisponibilitat quan es tracta de fàrmacs.



En el nostre grup ens hem interessat en la síntesi de serines substituïdes en α (**2**), tant en les estructuralment més senzilles (p.e. vinilserina), com en d'altres productes naturals més complexes, como ara la lactacistina, esfingofungines i micistericines.



En la presentació es tractarà de l'obtenció dels sintons avançats **5** i **6** i la seva transformació en els productes d'interès.

DESENVOLUPAMENT DE METODOLOGIES EFICIENTS PER A LA PREPARACIÓ DE CICLOHEXANS ENANTIOPURS

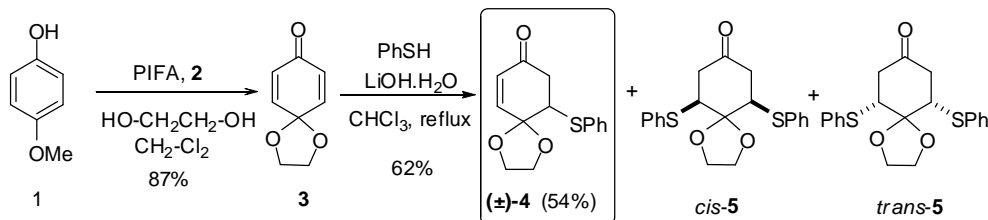
Gladys Toribio, Georgina Marjanet, Pau Bayón, Marta Figueredo, Josep Font.

Departament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona.

gladis.toribio@uab.cat

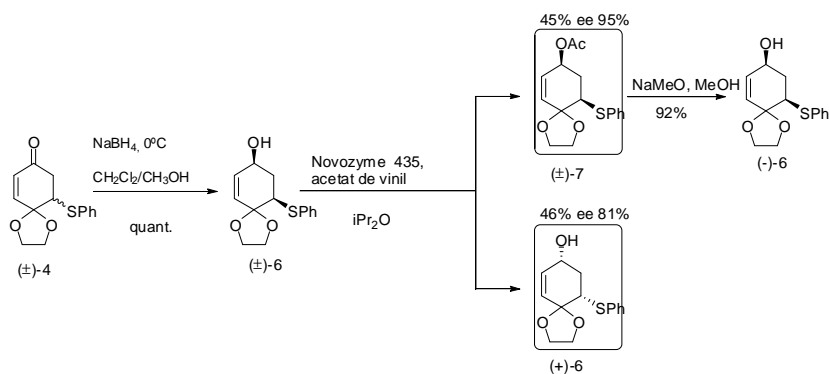
La natura sintetitza una gran varietat de molècules que contenen un anell de ciclohexà molt funcionalitzat amb un o més centres estereogènics i que posseeixen una àmplia gamma d'activitats biològiques. Així doncs, és evident l'interès en l'obtenció de precursors enantiopurs de forma eficaç i a escala multigram.

Per aquest motiu s'ha sintetitzat el compost **4** i s'ha desenvolupat un protocol per al seu aïllament emprant com a tècnica de purificació la cristallització fraccionada (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesi del compost (±)-4.

A continuació s'ha realitzat la reducció de la cetona (±)-4 a l'alcohol (±)-6, el qual s'ha resolt mitjançant una acetilació enzimàtica (Esquema 2)², obtenint quantitats de 2,5 g de cadascun dels enantiòmers de l'alcohol, en 4-5 etapes amb rendiments del 22-24% partint del *p*-metoxifenol comercial, **1**.



Esquema 2. Resolució d'ambdós enantiòmers del substrat **6**.

1.- Tràn-Huu-Dâu, M. E.; Wartchow, R.; Winterfeldt, E.; Wong, Y.S. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2349-2369.

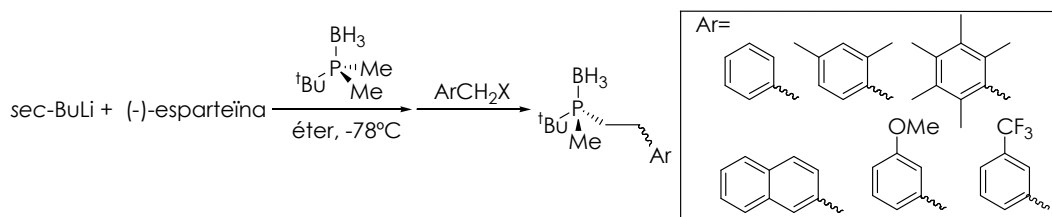
2.- Alibés, R.; Bayón, P.; de March, P.; Figueredo, M.; Font, J.; Marjanet, G. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1617-1620.

PREPARACIÓ I ESTUDI DE LA REACTIVITAT DE NOUS COMPLEXOS DE RUTENI AMB LLIGANDS FOSFINO-ARÈ *P*-ESTEREOGÈNICS

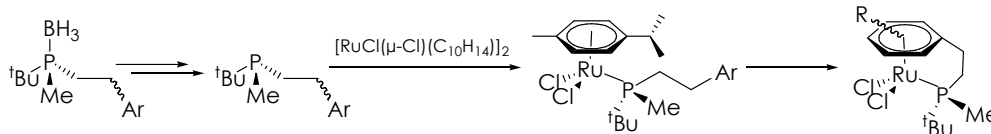
Rosario Aznar, Guillermo Muller, Daniel Sainz

Departament de Química Inorgànica. Facultat de Química. Universitat de Barcelona. Martí i Franquès 1-11. 08028 Barcelona

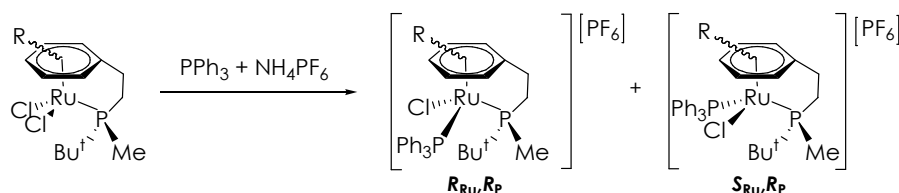
La síntesi asimètrica és una de les estratègies més versàtils per accedir a nous lligands enantiomèricament purs. En aquesta comunicació es presenta una nova família de fosfino-borans *P*-estereogènics amb substituents fenetil obtinguts utilitzant com auxiliar la (-)-esparteïna.



Un cop alliberada, la fosfina es fa reaccionar amb el dímer de ruteni $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_{10}\text{H}_{14})]_2$ formant complexos en els quals el lligand actua en forma monodentada. El posterior desplaçament del grup *p*-cimè permet obtenir els corresponents complexos quelats amb entorns molt rígids. Si l'arè es troba substituït en meta es genera un pla estereogènic.



A més, s'ha realitzat un estudi del poder discriminatori dels complexos quelats quan es substitueix un lligand cloro per una trifenilfosfina. En aquests casos l' àtom de ruteni esdevé un centre quiral.



PROPIETATS ELECTROQUÍMIQUES DE METAL·LOCARBORANS TIPUS SANDVITX

Patricia González Cardoso, Anca Iulia Stoica, Pau Farràs, Ariadna Pepiol, Clara Viñas,
Francesc Teixidor

Institut de Ciència de Materials de Barcelona, CSIC. Campus UAB, 08193 Bellaterra.

Els metal·locarborans són compostos polièdrics formats per àtoms de bor i carboni enllaçats a àtoms d'hidrogen i que incorporen àtoms de metall a la seva estructura. De tots ells, el més estudiat és l'anió cobalto-bis(dicarballur) o *COSAN*, $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ (Fig. 1). Des del seu descobriment al 1965, les propietats d'aquest anió i dels seus derivats han estat àmpliament estudiades i s'ha descobert que són útils per a nombroses aplicacions, fonamentalment l'extracció de radionúclids. Aquesta aplicació ha esdevingut tan important que, en els darrers anys, gairebé tots els esforços s'han centrat en desenvolupar-la, deixant de banda la cerca de noves propietats i aplicacions. Un exemple en seria el comportament dels metal·locarborans en aplicacions electroquímiques, que vindria donat per la presència d'un metall de transició en la seva estructura, el qual els confereix la possibilitat d'experimentar processos redox.

Recentment, en el nostre grup d'investigació hem estudiat el comportament electroquímic del *COSAN* i d'alguns derivats halogenats d'aquest. Concretament, hem avaluat la seva eficiència com a electròlits en el procés d'electròlisi de l'aigua i hem mesurat, mitjançant diverses tècniques electroquímiques, la variació dels seus potencials redox en afegir un número creixent d'halògens a la seva estructura. En el primer cas hem trobat que els metal·locarborans, a més de ser capaços de facilitar la reacció d'electròlisi de l'aigua, presenten un caràcter tensioactiu en dissolució aquosa que no havia estat estudiat fins ara des d'un punt de vista experimental. Pel que fa a la introducció seqüencial d'halògens a l'estructura del *COSAN*, hem pogut correlacionar la variació dels potencials redox amb la variació en l'energia dels orbitals HOMO i LUMO de la molècula.

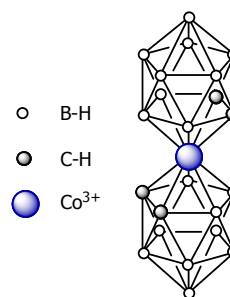


Figura 1. Estructura esquemàtica de l'anió cobalto-bis(dicarballur) o *COSAN*, $[\text{Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$.

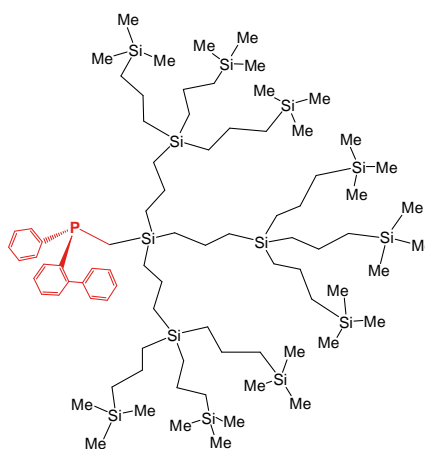
SISTEMES DENDRÍTICS CARBOSILANS FUNCIONALITZATS AMB FOSFINES *P*-ESTEREOGÈNIQUES. SÍNTESI I APLICACIÓ EN CATÀLISI ASIMÈTRICA.

Rodríguez Broncano, Lara-Isabel; Rossell Alfonso, Oriol; Seco García, Miquel.

Departament de Química Inorgànica. Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1-11, 08028
Barcelona. Fax: (+34) 934907725; Telf.: (+34) 934039142.

L'any 2006, el nostre grup d'investigació publicà una sèrie de dendrímers funcionalitzats a la perifèria amb fosfines quirals *P*-estereogèniques¹ (fosfines on l'àtom de fòsfor presenta els tres substituents diferents). Aquests dendrímers, d'esquelet carbosilà, es feren reaccionar amb el dímer $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)]_2$ per formar els corresponents pal·ladodendrímers quirals, i s'estudiaren les seves propietats com a catalitzadors en la reacció asimètrica d'hidrovinilació de l'estiré. No s'observaren canvis significatius en passar d'una generació a una altra en la sèrie de pal·ladodendrímers.

Seguint amb la línia d'investigació anterior, preparat dendrons amb esquelet carbosilà que contenen, en aquest cas, una única fosfina *P*-estereogènica. A la figura es mostra un exemple. Aquesta fosfina se situa en el punt dels dendrons en un intent de restringir l'accés centre catalític que es forma en coordinar-se a fragment $[\text{Pd}(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)\text{Cl}]$. D'aquesta manera es pot estudiar l'efecte dendrític que es produeix i, alhora, comparar aquest resultat



s'han
quiral
focal
al
un

amb
els obtinguts amb els pal·ladodendrímers prèviament preparats, quan s'utilitzen com a catalitzadors en la reacció d'hidrovinilació asimètrica de l'estiré.

¹ L.-I. Rodríguez, O. Rossell, M. Seco, A. Grabulosa, G. Muller and M. Rocamora, *Organometallics*, **2006**, 25, 1368.

SÍNTESI I PROPIETATS DE CLÚSTERS DE COORDINACIÓ AMB L·LIGANDS BIS- β -DICETONA

David Aguilà¹, Guillem Aromí¹, Leoní A. Barrios¹, Simon J. Teat²

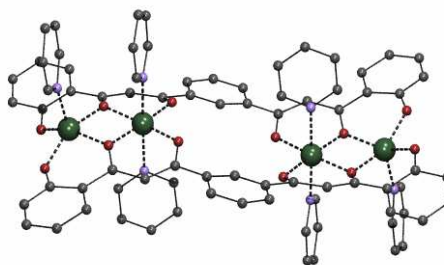
¹ Universitat de Barcelona, Departament de Química Inorgànica

² Advance Light Source, Lawrence Berkeley Lab (E.E.U.U)

La síntesi i el comportament dels complexos de metalls de transició amb lligands polidentats de disseny ha experimentat en els últims anys un desenvolupament important i continuat. En aquest context, tant les pròpies característiques de la seva síntesi com el possible interès del seu comportament magnètic, han fet que hom vegi en els clústers metàl·lics amb aquests lligands un camp molt ampli per al seu estudi.

En el nostre cas, el treball que s'ha realitzat es basa en lligands bis- β -dicetònics, donada la gran versatilitat i facilitat que tenen per a formar compostos amb cations d'un gran nombre de metalls de transició. Darrerament, s'ha estat explorant la química de coordinació del lligand 1,3-bis-(3-oxo-3(2-hidroxifenil)propionil)benzè (H₄L), l'estructura del qual pot donar lloc a clústers de coordinació d'una topologia lineal de forma deliberada.

Tractant aquest lligand amb una base prou forta com per a desprotonar no tant sols els protons β -dicetònics, si no també els fenòlics, s'activen quatre posicions de coordinació que poden ser ocupades per metalls. Així, fent les reaccions estequiomètriques respectives, es troba el compost [Ni₄(L)₂(py)₆] (figura), que mostra la



topologia lineal esperada. Cal destacar la presència de dos geometries de coordinació diferents (piràmide de base quadrada, i octahèdre) dels níquels laterals als centrals, com a conseqüència de les restriccions geomètriques imposades pel propi lligand. Això suggereix la possibilitat d'accedir a compostos heterometàl·lics per inclusió al medi de reacció de metalls amb preferència per la pentacoordinació, com ho és el Cu(II). Els compostos que així es poden esperar serien, per exemple, [Ni₂Cu₂(L)₂(py)₆] o [Co₂Cu₂(L)₂(py)₆], obrint-se d'aquesta manera un camp molt ampli en aquesta línia de treball.

SÍNTESI DE NANOPARTÍCULES TERMOSENSIBLES PER APLICACIONS EN BIOMEDICINA.

Berta Albaigés, Salvador Borrós

Institut Químic de Sarriá

Els gels Intel·ligents són materials que modifiquen la seva estructura, inflant-se i desinflant-se en funció de les condicions ambientals externes, ja siguin la variació de pressió, temperatura, pH o concentració. En la actualitat aquests gels s'estan utilitzant per aplicacions en biomedicina i en sistemes de "drug delivery" o alliberament de fàrmacs a l'interior del cos. L'alliberament de fàrmacs engloba moltes ciències com la farmacologia, Ciència de Materials, química de polímers, química de pèptids, biotecnologia d'entre altres. D'aquí en surt la seva complexitat. Per introduir al cos i poder alliberar el fàrmac s'utilitza la via oral, via pulmonar o via intravenosa. En aquest projecte ens centrarem amb la via oral.

Per altra banda, la deposició i penetració del fàrmac a l'interior del cos ve definit per la forma i mida del gel que transporta el fàrmac, és per aquest motiu que s'estudia sintetitzar nanopartícules termosensibles intel·ligents a partir de gels ja estudiats per tal de millorar la seva deposició i penetració a l'interior del cos. D'aquesta manera s'aconsegueix una millor absorció amb una millor penetració a capes més profundes, degut a la seva mida, i sense problemes d'agregació en ser administrades mitjançant via oral. El fet que siguin termosensibles fa que a determinades temperatures les partícules canviïn la seva mida i alliberin el els pèptids o proteïnes que transporten. Les nanopartícules protegeixen també als pèptids i proteïnes de ser degradats al pas d'òrgans, com l'estómac, que es troba a baixos pH, i així puguin arribar a l'intestí prim a on s'adhereixen a la mucosa de la seva paret i alliberen el fàrmac controladament.

L'objectiu principal d'aquest projecte se centra en el control de la síntesi de diferents tipus de nanopartícules termosensibles amb diferents temperatures de transició i la seva caracterització.

Així doncs, s'han sintetitzat nanopartícules en base d'acrilamides de diferents mides i amb diferents temperatures de transició, així com també, s'han realitzat estudis per comprovar la seva toxicitat.

**MEMBRANA D'INTERCANVI CATIÒNIC: SÍNTESI INTERMATRICIAL DE
NANOPARTÍCULES DE Pt-Cu AMB ESTRUCTURA *CORE-SHELL* I LES SEVES
APLICACIONS COM A SENSORS**

D.N. Muraviev^a, J. Macanas^a, J. Parrondo^b, M. Muñoz^a, A. Alonso^a, S. Alegret^a, M. Ortueta^b,
F. Mijangos^b

^a Unitat de Química Analítica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona

^b Departamento de Ingeniería Química, Universidad del País Vasco

Les nanopartícules metàl·liques (MNPs) presenten propietats físiques i químiques especials que donen lloc a les seves interessants aplicacions. El principal inconvenient de les MNPs és la seva inestabilitat química i l'elevada tendència d'agregació. Sense una estabilització de les MNPs, fonen juntes perden les seves propietats característiques i la seva forma. El desenvolupament del polímer estabilitzat amb MNPs (PSMNPs) és una de les solucions més prometedores pel problema de l'estabilitat de les MNPs. S'exposa la síntesi *in situ* i la caracterització de les PSMNPs, utilitzant les membranes d'intercanvi iònic com a un sensor. Les membranes van ser preparades utilitzant poli(etereter cetona)sulfonada. El grau de sulfonació (SD) òptim proporciona una capacitat d'intercanvi suficientment elevada, insolubilitat del polímer en aigua i solubilitat en dissolvents orgànics, com DMF. La membrana va ser carregada amb ions metàl·lics (per exemple, Cu^{2+}) o complexos (per exemple, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) seguit de la reducció del metall dins de la matriu polimèrica, produint la formació de PSMNPs monometàl·liques o bimetàl·liques amb estructura *core-shell*. Les membranes que contenen MNP van ser caracteritzades mitjançant microscopia electrònica per a evaluar els canvis morfològics de les membranes i per a estimar la mida de les MNPs. Les membranes van ser depositades en la superfície d'un elèctrode de grafit-epòxid per a estudiar les propietats electroquímiques dels polímers i estimar les seves aplicacions en el disseny de sensors. La presència de Cu- i Pt/Cu-PSMNPs en la membrana no només millora la conductivitat elèctrica del polímer, també mostra l'elevada activitat electrocatalítica dels polímers estabilitzats amb MNPs.

CREIXEMENT DE NANOPARTÍCULES METÀL·LIQUES VIA QUÍMICA EN MÀTRIU.

Omar Ayyad, David Muñoz-Rojas, Judith Oró-Solé, Mónica Lira-Cantú i Pedro Gomez-Romero*

Centre d'Investigació en Nanociència y Nanotecnologia (CIN2)

Institut Català de Nanotecnologia-Consejo superior de Investigaciones Científicas.

Campus de la U.A.B. Bellaterra 08193 (SPAIN)

Els materials nanoestructurats presenten propietats físiques i químiques inusuals, diferents de les que presenten els materials massius, i per tant resulten interessant per a la fabricació de nous nanodispositius. Degut a la seva robustesa i la potencialment fàcil integració en les tecnologies existents, nanocristalls han estat intensament desenvolupats durant les darreres dècades i actualment s'estan investigant aplicacions en diversos camps tecnològics.

Un mètode general per a la preparació de nanopartícules metàl·liques implica la reducció d'ions del metall amb un agent reductor químic, tal com borohidrur sòdic, i l'ús d'un agent dispersant, per exemple poli(vinil pirrolidona), PVP, per tal d'estabilitzar les nanopartícules i evitar la seva aglomeració. En el nostre cas, nanopartícules de plata han estat sintetitzades utilitzant el polisacàrid "agar" com agent reductor, el qual en gelificar actua també com agent estabilitzant de les nanopartícules formades. Les partícules col·loïdals de plata queden atrapades en la matriu del gel d'agar i resulten ser molt estables per períodes de fins a 10 mesos. La preparació de les nanopartícules en la matriu orgànica s'ha fet seguint tres aproximacions. Segons el mètode utilitzat, diferent tipus d'híbrid nanoestructurat són obtinguts, el que mostra la versatilitat de l'agar per a la producció de gels nanoestructurats híbrids.

La formació de les nanopartícules en la matriu té moltes avantatges en comparació a d'altres sistemes basats en polímers (tal com el binomi PVP/ AgNO₃, essent el més utilitzat) pel que fa al cost, la possibilitat de tenir les nanopartícules en solució o com gel híbrid, i la estabilitat a llarg termini. En la present comunicació es presentarà una descripció detallada dels mètodes de síntesis i caracterització i es comentaran els resultats obtinguts.

**PREPARACIÓ DE CAPES DE Cu_2O PER CONTROL POTENCIOSTÀTIC I
CARACTERITZACIÓ FOTOELECTROQUÍMICA, ESTRUCTURAL I
MAGNÈTICA**

F. Caballero Briones^{1,2,3,*}, I. Díez Pérez¹, P. Gorostiza^{2,3} Fausto Sanz^{1,2,3}

¹Dep. de Química Física, U. de Barcelona, Martí i Franqués 1, 08028 Barcelona.

²Institut de Bioenginyeria de Catalunya (IBEC), Josep Samitier 1-5, 08028, Barcelona.

³CIBER-BNN, CEEI Mòdul 3, María de Luna 11, 50018, Zaragoza.

El Cu_2O és un semiconductor tipus *p* amb una banda prohibida de $\sim 2\text{eV}$. Dintre de les seves aplicacions potencials es troben la conversió d'energia solar en electricitat, la preparació de dispositius d'emmagatzematge magnètic i elèctric, la producció d'hidrogen i la catàlisi heterogènia. La preparació de dispositius $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ té interès per la possibilitat de controlar l'estructura defectiva o auto-impurificació de l'òxid, la qual cosa té impacte sobre les propietats electròniques dels dispositius. Per altra banda, l'estudi del mecanisme d'oxidació del coure en medi electroquímic interessa des del punt de vista bàsic.

En aquesta comunicació es presenta la preparació i caracterització de capes primes de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ crescudes en medi alcalí. Les capes es van mesurar per tècniques espectroscòpiques (difracció de raigs X, espectroscòpia Raman, espectroscòpia de foto-corrent, espectroscòpia de impedància) i de sonda propera (microscòpia de forces atòmiques, microscòpia d'efecte túnel amb control electroquímic i microscòpia de forces magnètiques). En aquest treball s'ha trobat que les capes creixen amb l'estructura de la cuprita. Es va obtenir senyal de foto-corrent a potencials més negatius que el potencial de bandes planes, el que confirma el seu caràcter *p*. La caracterització de les capes per microscòpia de forces magnètiques mostra evidència de diamagnetisme. L'estudi del mecanisme de formació de l'òxid suggereix que existeixen al menys dos processos: la formació d'una capa externa d'hidròxids i un procés de nucleació-creixement a la interfase metall-òxid.

* FCB agraeix el finançament per mitjà d'una llicència de l'Institut Politécnico Nacional de México

#.Investigador de l'Institut Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA)

MONOCAPES AUTOASSEMBLADES BASADES EN UN RADICAL ORGÀNIC MULTIFUNCIONAL

Núria Crivillers,^a Marta Mas-Torrent,^a Sandrine Perruchas,^a Jose Vidal-Ganzedo,^a Jaume Veciana^a and Concepció Rovira^a, Bart Jan Ravoo,^b Mercedes Crego-Calama,^b Lourdes Basabe-Desmots^b and David Reinhoudt^b.

^a Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus de la UAB, 08193 Bellaterra, Spain.

^b Laboratory of Supramolecular Chemistry and Technology MESA+ Research Institute, University of Twente, P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede, The Netherlands.

Un dels objectius principals dins de l'aproximació ascendent (“*bottom-up*”) per la fabricació de dispositius a escala nanomètrica és la utilització de unitats funcionals (molècules o grup de molècules) per a una aplicació determinada. Amb aquesta finalitat, la preparació de monocapes autoassamblades (SAMs) és una tècnica versàtil que permet la modificació de superfícies a nivell molecular.

En primer lloc, en aquest treball es descriu la funcionalització de substrats de SiO₂ amb radical policlorotrifenilmetils (PTM) via enllaç covalent i interaccions electrostàtiques. Els radicals PTM són químicament i tèrmicament estables ja que el carboni central està envoltat de sis àtoms de clor. Aquests radicals són electroactius, i poden ser fàcilment i reversiblement reduïts (o oxidats) a l'espècie aniònica (o catiònica). A més, les espècies redox radical i anió presenten propietats òptiques i magnètiques diferents. S'ha demostrat que les SAMs de PTM es comporten com a un interruptor químic biestable ja que és possible la interconversió entre els dos estats (radical-anió) sobre la superfície. Per últim, la utilització de la tècnica de “*microcontact printing*” ha permès dipositar les molècules de PTM en posicions específiques de la superfície seguint un patró.

Per altra banda, per estudiar les propietats redox dels PTM sobre superfície, s'han sintetitzat dos derivats de PTM que incorporen grups funcionals adequats per la preparació de SAMs sobre Au. S'ha utilitzat la tècnica de voltamperometria cíclica per la caracterització de les capes electroactives i s'ha demostrat per Ressonància Paramagnètica Electrònica (EPR) que el caràcter radicalari es manté una vegada les molècules estan enllaçades al substrat i també l'estabilitat de les capes amb el temps.

**SINTESI DE CAPES PRIMES SUPERCONDUCTORES
NANOESTRUCTURADES de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ – Au.**

F.Martínez-Julián, S.Ricart, X.Obradors, T.Puig, A.Pomar, M. Coll, P. Abellan,
F. Sandiumenge

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain.

Dintre del grup de recerca de l'ICMAB que centra part dels seus estudis en la síntesis i caracterització de materials superconductors, una línia de gran interès es la obtenció de capes primes superconductores tipus ReBCO nonestructurades. En el present treball presentem els estudis relacionats amb la preparació de capes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Au. La metodologia utilitzada es basa en la deposició de capes a partir de solucions metaloorgàniques (Chemical Solution Deposition). Aquest procediment, posat a punt en el laboratori permet l'obtenció de materials superconductors d'altres prestacions de manera econòmica i fàcilment escalable.

Les metodologies utilitzades son de dos tipus:

- 1) *In situ*. Es parteix de una solució metanòlica de concentració coneguda de trifluoroacetats de Ytri, Bari i Coure amb diferents continguts de HAuCl_4 .
- 2) *Ex situ*. S'obtenen nanoparticules d'or en el si de dissolvents orgànics i s'utilitzen com a solvents de la barreja de trifluoroacetats de Y, Ba i Cu.

La caracterització estructural i microestructural de las capes obtingudes es fa per XRD y GADDS, SEM i TEM, XPS i mesures de J_c (T) amb un magnetòmetre SQUID.

L'objectiu final es la generació de nanodfectes en la matriu de YBCO. Això permetra un millor ancoratge dels vortices d'energia millorant les propietats superconductores de les capes de YBCO.

ESTUDI A ALTA TEMPERATURA DE LES REACCIONS DE CONVERSIÓ EN BATERIES DE LITI

F. Mestre-Aizpurua,^a P. L. Taberna,^b F. Gillot,^a D. Muñoz-Rojas,^a M.R. Palacín^{a,*}

^aInstitut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus UAB, E-08193
Bellaterra (Cerdanyola del Vallès), Catalonia (Spain)

^bLCMIE, Bat 2R1, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex
4, (France)

Les bateries recarregables d'ió liti són un dels dispositius d'emmagatzematge d'energia més utilitzat. La tecnologia d'ió liti està restringida a temperatures inferiors a uns 70° C i queda per tant exclosa d'aplicacions que requereixin temperatures superiors. Així doncs, el desenvolupament de bateries de liti secundàries capaces de treballar a alta temperatura, inclús a intensitats moderades, representaria un gran avenç.

Apart d'aquestes aplicacions específiques, la disponibilitat de cel·les estanques adients per a operar a aquestes temperatures és també d'interès per a estudis fonamentals dels materials d'elèctrode com és el cas dels òxids simples que donen lloc a reaccions de conversió. Aquests compostos es redueixen formant nanopartícules metàl·liques en una matriu de Li₂O i donant lloc a capacitats electroquímiques molt elevades.¹ L'inconvenient principal per a l'aplicació pràctica d'aquests materials és l'elevada diferència de potencial entre els processos de càrrega i descàrrega. Per tal d'estudiar l'origen d'aquest fenomen, hem dissenyat una cel·la electroquímica que permet l'estudi de bateries de liti en un ampli rang de temperatures que arriba fins als 300° C.² L'ús d'aquesta cel·la ha permès l'estudi de les reaccions de conversió a distintes temperatures emprant elèctrodes que contenen Fe₂O₃³ mitjançant diverses tècniques electroquímiques i determinar l'evolució del sobrepotencial amb la temperatura.

1.-P.Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon. *Nature*. **2000**, 407, 496.

2.- D. Muñoz-Rojas, J.B Leriche, C. Delacourt, P. Poizot, M. R. Palacín, J. M. Tarascon, *Electrochem. Comm.* **2007**, 9, 708.

3.- S. Grugeon, S. Laruelle, L. Dupont, F. Chevallier, P. L. Taberna, P. Simon, L. Gireaud, S. Lascaud, E. Vidal, B. Yrieix, J. M. Tarascon. *Chem Mat*, **2005**, 17, 5041

PREPARACIÓ DE NANOMATERIALS EN SISTEMES COL·LOÏDALS

Jordi Nolla, Conxita Solans

Grup de Química Col·loïdal i Interficial (QCI), Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona (IIQAB), Consell Superior d'Investigacions Científiques (CSIC), Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona. csmqci@cid.csic.es, jnaqci@iiqab.csic.es

El principal objectiu del Grup es l'estudi de les propietats col·loïdals i interfacials de sistemes tensioactius per tal de contribuir al desenvolupament d'aplicacions tecnològiques. Entre aquestes cal destacar el desenvolupament de metodologies de preparació de materials nanoestructurats amb dimensions, morfologia i propietats controlades. En aquesta exposició es descriuran breument les principals línies de recerca del grup: a) Estudi del comportament fàsic de sistemes tensioactius multicomponents i, caracterització de les diferents fases i dispersions col·loïdals com per exemple solucions micelars, cristalls líquids, vesícules, microemulsions, emulsions, etc., b) Estudi de processos d'emulsificació de baixa energia tant tèrmica com mecànica, c) Estudi de sistemes tensioactius col·loïdals com a plantilla per a l'obtenció de nous materials i com a medis de solubilització de molècules actives, i d) Preparació de formulacions "a mida" (*tailor-made*) per a aplicacions farmacèutiques, cosmètiques, fitosanitàries, detergents, industrials, etc.

L'exposició es centrarà en els estudis que s'estan realitzant al grup sobre la utilització de nano-emulsions [1] com a plantilla per a l'obtenció de nanopartícules. Les nano-emulsions, també anomenades miniemulsions, emulsions ultrafines, etc., són dispersions d'un líquid immiscible en un altre líquid en forma de gotes, amb mides entre els 20 i 200 nm¹. Entre els diferents mètodes de preparació de nano-emulsions s'han utilitzat dos mètodes de baixa energia que permeten obtenir nano-emulsions amb mida controlada i baixa polidispersitat així com elevada estabilitat. Per polimerització d'un monòmer incorporat a la fase dispersa de nano-emulsions s'han obtingut nanopartícules polimèriques, a 25°C, que s'han caracteritzat per dispersió dinàmica de llum (DLS), microscòpia electrònica de transmissió (TEM), etc. Els resultats obtinguts mostren que les mides de les gotes de nano-emulsió i de les partícules obtingudes després de la polimerització són similars (50 nm aproximadament), confirmant que les gotes de nano-emulsió actuen com a plantilla.

[1] C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M. J. Garcia-Celma. NANO-EMULSIONS, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 10, 102-110 (2005)

PREPARACIÓ I ESTABILITZACIÓ DE NANOPARTÍCULES MITJANÇANT TENSIOACTIUS DERIVATS DE POLIFRUCTOSA

M. Obiols-Rabasa¹, J. Esquena¹

¹ Departament de Tecnologia de Tensioactius, Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona (IIQAB), CSIC, Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona

El treball de recerca que es presenta s'emmarca dins les principals línies d'investigació del Grup de Química de Superfícies de l'IIQAB. Aquestes línies es basen en: tractaments de superfícies de materials mitjançant plasma de baixa temperatura a pressió reduïda o atmosfèrica; recobriment superficial de fibres amb el biopolímer quitosà en forma de films, nanopartícules o hidrogels; obtenció de materials amb porositat dual meso/macro i obtenció de dispersions de nanopartícules polimèriques estabilitzades amb tensioactius biodegradables i biocompatibles. En aquest sentit, el present treball pretén explicar aquesta darrera línia d'investigació donant a conèixer els mecanismes de formació de les dispersions de nanopartícules polimèriques així com el procés d'estabilització de les mateixes mitjançant tensioactius polimèrics d'origen natural.

Les dispersions de nanopartícules polimèriques (també anomenades làtex) estan estabilitzades per molècules tensioactives adsorbides a la seva superfície i presenten mides generalment inferiors a 500 nm. Els mètodes clàssics d'obtenció de dites partícules consisteixen en la polimerització en medi d'emulsió (1). Els components d'aquestes reaccions són majoritàriament aigua, monòmers, iniciador i tensioactius. Aquestes dispersions de nanopartícules polimèriques posseeixen una àmplia aplicació en la indústria de pintures, recobriments, cosmètica, etc.

Les molècules tensioactives estabilitzen les dispersions mitjançant l'adsorció sobre la superfície de les nanopartícules. Entre els diferents tipus de tensioactius, els polimèrics són molt efectius en les dispersions sòlid/líquid (2). En aquest sentit, el tensioactiu emprat en el present treball és un tensioactiu copolímer d'injert constituït en una cadena de polifruccosa (part hidròfila) a la que se li han enllaçats un nombre aleatori de cadenes alquíliques (part hidròfoba). Les cadenes hidròfobes tendeixen a adsorbir-se a la superfície de nanopartícules mentre que la cadena de polifruccosa estabilitza la dispersió gràcies a la seva capacitat de dissoldre's a l'aigua formant bucles que resten fortament hidratats (Fig. 1).

En el nostre grup d'investigació s'han dut a terme polimeritzacions en emulsió de diversos monòmers emprant per a la seva caracterització tècniques i mètodes experimentals tals com la microscopia òptica, microscopia de transmissió electrònica (TEM), microscopia de força atòmica (AFM), mètodes gravimètrics, dispersió dinàmica de llum làser (DLS), espectrofotometria UV.

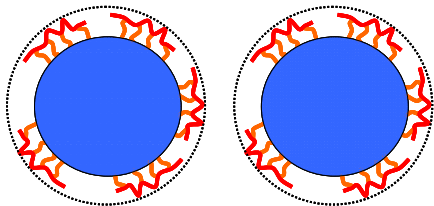


Fig.1. Dibuix esquemàtic de molècules de tensioactiu adsorbides a la superfície de nanopartícules.

(1) El-Aaser, M.S., Sudol, E.D., in Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, Wiley, New York, 1997.

(2) Tadros, Th.F., The Effect of Polymers on Dispersion Stability, Academic Press, New York, 1982

NOUS MATERIALS FERROELÈCTRICS NANOESTRUCTURATS

C. Ostos^{a-b}, M.L. Martínez-Sarrión^b, L. Mestres^b, E. Delgado^c, P. Prieto^d

a. Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química, Bogotá. b. Universitat de Barcelona, Departament de Química Inorgànica, Barcelona. c. Universidad del Valle, Departamento de Física, Santiago de Cali. d. Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), Colciencias, Colombia.

Actualment en l'àrea específica dels dispositius electrònics es requereixen sistemes de càrrega – descàrrega per a l'emmagatzemat d'informació. Aquests sistemes pertanyen a les memòries dinàmiques d'accés aleatori (DRAM), i memòries ferroelèctriques no volàtils (NV-FRAM). Es coneixen múltiples propietats del BaTiO₃, entre elles que és un material ferroelèctric. Aquesta propietat es pot modificar per la substitució parcial del titani per zirconi, i del bari per diferents ions lantànids. Aquests nous materials lliures de plom i de fórmula general Ba_{1-y}Ln_{2y/3}Ti_{0,91}Zr_{0,09}O₃ (Ln = La, Nd), BLnZT, varen ser obtinguts mitjançant una nova ruta de química suau, coneguda com el mètode peroxo-oxalato, en la que les temperatures i temps de calcinació són un 30% inferiors respecte a la ruta de reacció d'estat sòlid. Aquests compostos es van emprar en la fabricació de blancs utilitzats pel creixement de capes primes mitjançant la tècnica de *RF-magnetron sputtering*. Amb la utilització de diferents substrats mono i policristal·lins, es van obtenir materials nanoestructurats (100 – 200 nm) que es varen caracteritzar: estructural (XRD, XPS, TEM), morfològica (FE-SEM, AFM, OP) i químicament (EDX, EPMA, XPS). Aquestes noves capes primes presentaren un comportament d'histèresi ferroelèctrica a les corbes de polarització – camp elèctric (P-E), i amb l'anàlisi de els corrents de fuga d'aquests materials en els condensadors Ag/ BLnZT/ Pt, es demostrà la naturalesa ferroelèctrica d'aquestes perovskites amb valors de *Pr* de 8,5 μC/cm² (E_c = 53,6 kV/cm) pels materials amb lantani, i 11,6 μC/cm² (E_c = 76,7 kV/cm) pels de neodimi. Les capes primes obtingudes a partir del blanc amb neodimi sobre el substrat Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si, presentaren la millor resposta de polarització amb el camp elèctric, essent aquest material el més adequat per a ser emprat tecnològicament en la fabricació de memòries NV-FRAM.

**ENGINYERIA DE SUPERFÍCIES SOBRE PARTÍCULES I FIBRES:
CAP ELS MATERIALS COMPOSTOS DEL FUTUR**

H. Pla¹, M. Gayubas², A. Pujol², M. Costa¹, F. Montalà¹, X. Serrat¹ i
C. Colominas^{*2}

¹ Flubetech S.L., Barcelona . ² Grup d'Enginyeria dels Materials, IQS, Universitat Ramon
Llull, Barcelona. * e-mail: carles.colominas@iqs.edu

Actualment, les contínues millores en prestacions i nivells de seguretat porten necessàriament al desenvolupament de nous materials amb propietats impensables fa uns anys. Els materials compostos poden donar resposta a moltes d'aquestes necessitats combinant una matriu polimèrica, metàl·lica o ceràmica reforçada amb partícules o fibres. En aquesta combinació la superfície de les partícules o fibres juga un paper determinant en la interacció amb la matriu. La modificació superficial d'aquests materials de reforç pot arribar a compatibilitzar diversos materials que inicialment no ho serien, millorar la distribució del reforç en la matriu, o, fins i tot, a dissenyar nous materials.

Es presenten diversos exemples de partícules i fibres que inclouen: (1) materials ceràmics modificats amb metalls o altres ceràmiques; (2) materials metàl·lics modificats amb ceràmiques o altres metalls o (3) materials modificats amb capes orgàniques. Es mostren també les diferents tècniques de modificació superficial emprades (tant en fase gas com en solució) i la problemàtica associada a aquestes tècniques quan s'apliquen a partícules des de pocs centenars de nanòmetres a centenars de micròmetres.

Finalment es descriuen algunes aplicacions presents i futures per aquestes partícules i fibres en diversos sectors.

UTILITZACIÓ DE PÈPTIDS SINTÈTICS DEL VIRUS DE L'HEPATITIS G (GBV-C/HGV) COM A POSSIBLES INHIBIDORS DEL PÈPTID DE FUSIÓ DEL HIV-1

Elena Herrera, Mónica Fernández, María J. Gómara i Isabel Haro

Departament de Química de Pèptids i Proteïnes, IIQAB-CSIC, Barcelona

El virus de l'hepatitis G (HGV) i el GB virus C (GBV-C) són dos aïllats del mateix virus que pertanyen a la família dels Flavivirus. Malgrat es tracta d'un virus no patogènic que replica als limfòcits T i B, causa una infecció persistent en humans. Darrerament, ha estat associada la co-infecció dels virus HIV i GBV-C/HGV amb una menor progressió de la SIDA, així com amb una major supervivència dels malalts. El mecanisme de "l'efecte protector" causat pel virus GBV-C/HGV als pacients infectats per HIV hores d'ara no està definit. L'estudi de la interacció d'ambdós virus podria donar lloc a nous agents terapèutics pel tractament de la SIDA.

Al present treball es descriu l'estudi de la capacitat inhibidora dels processos d'interacció i desestabilització de membranes, induïts pel pèptid de fusió de la glicoproteïna gp41 del HIV-1, per part de diverses seqüències sintètiques de les proteïnes d'envoltura del GBV-C/HGV, mitjançant tècniques fluorimètriques. Les seqüències amb capacitat inhibidora superior al 50% han estat caracteritzades termodinàmicament utilitzant tècniques calorimètriques (ITC). D'altra banda, s'han dut a terme anàlisis conformacionals (CD, FTIR) de barreges dels pèptids GBV-C/HGV seleccionats amb el pèptid de fusió del HIV-1, a fi d'analitzar els possibles canvis conformacionals induïts per la interacció d'ambdós pèptids.

Actualment, s'estan realitzant assaigs de fusió cel.lular per a comprovar l'efecte inhibidor dels pèptids GBV-C/HGV en un model biològic.

Agraïments

El projecte ha estat finançat pel Ministerio de Ciencia y Tecnología (CTQ2006-15396). EH i MJG agraeixen el programa I3P-CSIC predoctoral i postdoctoral, respectivament. MF està finançada per un contracte postdoctoral Beatriu de Pinós de l'AGAUR (Generalitat de Catalunya)

LES METAL·LOTIONEÏNES DEL NEMATODE *C.elegans* I EL PAPER DE LES SEVES HISTIDINES EN LA COORDINACIÓ DE Zn(II) i Cd(II)

R.Orihuela^[a], R. Bofill^[a], J. Domènech^[b], M. Dalmau^[b], M. Romagosa^[b], S. Atrian^[b] i M. Capdevila^[a]

^[a] Dept. Química, Fac. Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra.

^[b] Dept. Genètica, Fac. Biologia, Universitat de Barcelona, Diagonal 645, 08028-Barcelona.

Les metal·lotioneïnes (o MTs) constitueixen una àmplia família de metal·loproteïnes de baix pes molecular. Es caracteritzen pel seu elevat contingut en residus de cisteïna, cosa que els confereix una elevada capacitat per coordinar metalls pesants.

En el present estudi s'han caracteritzat analíticament, espectroscòpica i espectromètrica les dues MTs recombinants del nematode *Caenorhabditis elegans*:¹ CeMT1 (75 aa, 4 His en el domini C-terminal i 19 cisteïnes) i CeMT2 (65 aa, 1 His situada en l'extrem C-terminal i 18 cisteïnes). Addicionalment, s'han biosintetitzat i caracteritzat els dominis N-terminal i C-terminal d'ambdós pèptids, i per tal d'estudiar el paper coordinant de la histidina terminal s'ha estudiat també un pèptid mutant de CeMT2 amb la deleció d'aquesta (Δ His-CeMT2).

La síntesi recombinant de CeMT1 en medis rics en Zn(II) o Cd(II) dona lloc a complexos Zn_7 - o Cd_6Zn_1 -CeMT1 no isoestructurals. En les mateixes condicions, la biosíntesi de CeMT2 proporciona les espècies Zn_6 - o Cd_6 -CeMT2, que tampoc no són isoestructurals. L'estudi d'aquests 4 complexos permet proposar que un dels ions Zn(II) de CeMT1, que podria trobar-se enllaçat a alguna/es de les seves His, desenvolupa un paper estructural en el domini C-terminal. També s'ha pogut determinar que la His terminal de CeMT2 no participa en la coordinació metàl·lica.

Referències

¹ Swain *et al.*, *J. Mol. Biol.*, **2004**, *341*, 951-959.

Agraïments

Treball finançat pel "Ministerio de Educación y Ciencia" (BIO2006-14420-C02/01^[b] i /02^[a]).

R.O. agraeix una beca predoctoral del Dept. de Química de la UAB.

AGENTS DE DIAGNOSI PER A LA MALALTIA D'ALZHEIMER: COMPOSTOS INTERCALADORS AMB PROPIETATS QUELANTS

Cristina Rodríguez Rodríguez, Albert Rimola, Mariona Sodupe, Pilar González Duarte¹

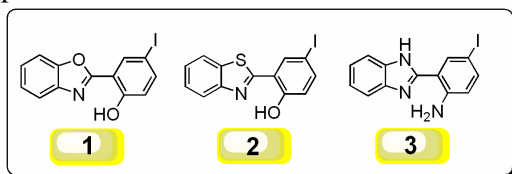
¹ Departament de Química, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra (Barcelona). cristina.rodriguez@uab.es

La malaltia d'Alzheimer (MA) representa avui la forma més comú de demència en la població envellida. Malgrat que fa 100 anys que va ser descoberta, encara avui un dels reptes més importants és trobar agents de diagnòstic que permetin valorar quantitativament l'evolució d'aquesta malaltia. La naturalesa fibril·lar que adopta el pèptid β -amiloide ($A\beta$) quan s'agrega formant les plaques senils així com les nombroses observacions sobre l'acumulació de Zn(II) i Cu(II) en les regions riques en aquestes plaques^[1] ha donat lloc a dos tipus d'estratègies per a l'estudi de MA. Compostos intercaladors, que interaccionen amb el pèptid $A\beta$ o agents quelants que segresten als ions metàl·lics d'aquestes regions. L'objectiu del nostre treball pretén obtenir compostos que reuneixin les dues propietats anteriorment esmentades amb la finalitat de trobar un conjunt de molècules aptes per ser utilitzades com a sondes moleculars per a la diagnòstic de la MA.

Aquestes premises s'han completat amb el requisit d'hidrofobicitat, per facilitar el pas a través de la barrera hematoencefàlica (BBB) i capacitat de marcatge radioactiu amb ¹²³I que permet el diagnòstic de MA mitjançant imatges gammagràfiques.

Després d'un procés de selecció seguint una metodologia quimioinformàtica i càlculs DFT, s'han iodat les molècules escollides i s'ha estudiat la seva capacitat coordinant respecte a Cu(II) i Zn(II) en condicions properes al medi fisiològic.

Els primers assajos *in vitro* amb el pèptid $A\beta$ agregat en presència i en absència de metalls per estudiar les propietats quelants i intercalants de les molècules escollides han donat resultats prometedors. Actualment, s'està estudiant la capacitat antioxidant d'aquestes molècules.



[1] A.I. Bush, *Trends Neurosci.*, **2003**, 26, 207-214.

FORMACIÓ I ESTUDI DE MONOCAPES AMB LLIGANDS D'AVIDINA I ESTREPTAVIDINA.

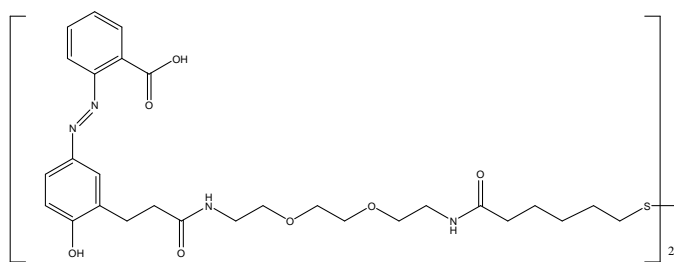
I. Canal¹, R. Olivas¹, J.A. Farrera^{*1}

¹ Departament de Química Orgànica, Facultat de Química.

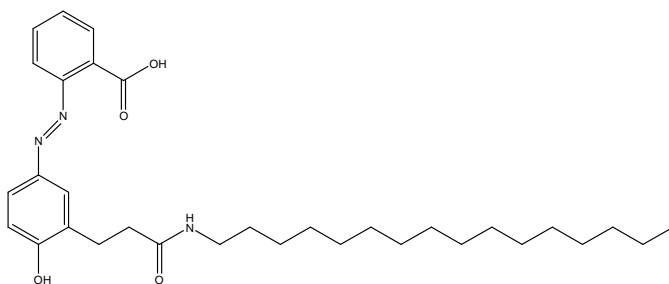
Universitat de Barcelona.

S'ha sintetitzat un disulfur unit covalentment a un grup azobenzé funcionalitzat (**1**), de manera que tingui capacitat d'interaccionar amb les proteïnes Avidina i Estreptavidina. Aquest compost presenta equilibri tautomèric azo-hidrazona, i s'ha estudiat la posició d'aquest equilibri en medis de diferent polaritat i pH. Amb aquest disulfur funcionalitzat s'han preparat i caracteritzat monocapes autoensamblades (SAM) sobre or.

Per altra banda, s'ha sintetitzat un compost amfifílic que té com a grup polar el mateix azobenzé (**2**), amb el qual s'han preparat i estudiat monocapes de Langmuir.



1



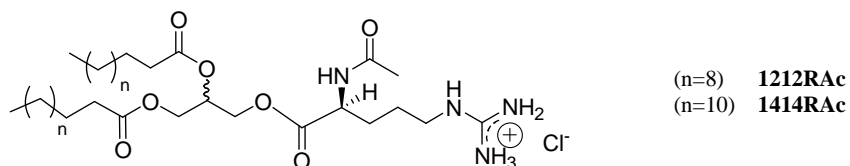
2

**ESTUDIS D'INTERACCIÓ DE TENSIOACTIUS SINTÈTICS BIOCOMPATIBLES
DERIVATS D'ARGININA AMB DPPC I DMPC COM A MODELS SENZILLS DE
TENSIOACTIUS PULMONARS.**

Neus Lozano, Lourdes Pérez, Ramon Pons i Aurora Pinazo

Departament de Tecnologia de Tensioactius, Institut d'Investigacions Químiques i
Ambientals de Barcelona, CSIC, Jordi Girona 18-26, E-08034 Barcelona.

El present treball consisteix en una primera aproximació a la possible incorporació en formulacions de tensioactius pulmonars sintètics de noves molècules tensioactives d'estructura glicerolípida derivades de l'aminoàcid arginina. El disseny d'aquests nous tensioactius s'ha basat en la conjugació de l'efecte tensioactiu i antimicrobià a la mateixa molècula. S'han sintetitzat dos nous tensioactius derivats de la condensació de diacilglicèrids amb l'aminoàcid arginina:



1212RAc: 1,2-O-dilauroyl-*rac*-glycerol-3-O-(N^α-acetyl-L-arginyl)
1414RAc: 1,2-O-dimiristoyl-*rac*-glycerol-3-O-(N^α-acetyl-L-arginyl)

Per tal d'esbrinar la capacitat d'incorporació en preparats sintètics de tensioactius pulmonars, s'ha realitzat la caracterització fisicoquímica de monocapes dels fosfolípids comercials DPPC (dipalmitoil fosfatidilcolina) i DMPC (dimiristoil fosfatidilcolina) com a models senzills de tensioactiu pulmonar, en presència i en absència dels tensioactius sintètics. Per aquests estudis s'ha emprat la balança de Langmuir. S'ha analitzat l'elasticitat estàtica (E_s) de les monocapes dels sistemes binaris, i s'ha avaluat el grau de miscibilitat dels components a la mescla, fent servir la regla d'addició i l'excés d'energia lliure (ΔG_{ex}), en funció de la fracció molar de fosfolípid a diferents valors de pressió superficial.

DIFUSIÓ DE PROTEÏNES EN SITUACIONS DE CROWDING MACROMOLECULAR

Isabel Pastor¹, Josep Lluís Garcés², Sergio Madurga¹, Eudald Vilaseca¹, Marta Cascante³,
Francesc Mas¹

¹ Departament de Química Física Universitat de Barcelona, ² Departament de Química
Universitat de Lleida, ³ Departament de Bioquímica i Biologia Molecular Universitat de
Barcelona

Tradicionalment, els estudis sobre difusió-reacció de macromolècules biològiques s'han realitzat en dissolucions diluïdes. No obstant això, l'elevada concentració de macromolècules en mitjans intercel·lulars dóna lloc a interaccions de tipus no específic (crowding macromolecular), les quals tenen un gran importància en la cinètica i la termodinàmica de les possibles reaccions que es produeixen en aquests sistemes. Si ens referim a la membrana cel·lular, aquesta es pot considerar com un mitjà bidimensional altament organitzat que conté, principalment, proteïnes i lípids. Ambdues substàncies poden estar sotmeses a processos de difusió translacional i rotacional, però la seva mobilitat dependrà de la seva grandària i de l'entorn. En la literatura es troben resultats de simulacions Monte Carlo (MC) que mostren que la difusió lateral és anòmala a escala de temps curts i normal a escala de temps llargs (coeficients de difusió dependent del temps). Aquest tipus de simulacions també s'ha realitzat en 3D, donant uns resultats que estan bastant d'acord amb dades experimentals, mostrant, per exemple, que la difusió de proteïnes en el citoplasma cel·lular es redueix considerablement. La present comunicació es basa en l'estudi de la difusió d'una proteïna model (quimotripsina), emprant FRAP (Fluorescence recovery after photobleaching) en mitjans altament confinats, de manera que puguem conèixer experimentalment la dependència temporal dels coeficients de difusió.

**PREPARACIÓ DE VESÍCULES DE COLESTEROL UNIFORMES I
UNILAMEL·LARS MITJANÇANT DISSOLVENTS EXPANDITS AMB CO₂**

M. Cano¹, N. Ventosa¹, S. Sala¹, C. Patiño², R. Arranz²

¹Dep. Nanociència Molecular y Materials Orgànics

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus de la UAB
08193 – Barcelona

²Centro Nacional de Biotecnología (CSIC), Campus de Cantoblanco, 28049 – Madrid

Contacte e-mail: ventosa@icmab.es; vecianaj@icmab.es

Actualment, els sistemes vesiculars uniformes i de mida nanoscòpica estan atraient un gran interès com a materials intel·ligents, ja que poden ser utilitzats com a contenidors sensibles a estímuls externs – pressió, temperatura, canvis de concentració en el medi-, els quals provoquen modificacions en la seva organització supramolecular. Per tant, el control de l'organització supramolecular d'aquests sistemes és de profunda importància per la seva aplicació en camps com el farmacèutic, per l'alliberament controlat de fàrmacs.¹

En aquest treball presentem un nou mètode, anomenat DELOS-SUSP,² per a la preparació de sistemes vesiculars de compostos insolubles en aigua, basat en la tecnologia de precipitació DELOS,³ que utilitza CO₂ com a co-dissolvent. En particular, volem mostrar l'eficiència d'aquesta nova metodologia per a la preparació en una sola etapa de vesícules riques en colesterol, uniformes i unilamel·lars, amb mida de partícula nanoscòpica i estables en el temps, inassolibles mitjançant procediments convencionals. Els sistemes vesiculars obtinguts han estat caracteritzats per tècniques de difracció de llum dinàmiques, potencial zeta, turbidimetria, i per microscòpia electrònica de transmissió en condicions criogèniques.⁴

Referències

- [1] V.P. Torchilin, *Nature Reviews*, **2005**, *4*, 145; H. Möhwald, *Soft Matter*, **2005**, *1*, 328.
 [2] N. Ventosa, J. Veciana, S. Sala, M. Cano, **2005**, *Spanish patent* ES200500172, *European patent* WO2006/0799889 A1.
 [3] N. Ventosa, S. Sala, J. Veciana, J. Torres, J. Llibre, *Cryst. Growth Des.*, **1** (2001), 299; N. Ventosa, J. Veciana, C. Rovira, S. Sala, (2002), *European patent* WO 0216003.
 [4] M. Cano-Sarabia, N. Ventosa, S. Sala, C. Patiño, R. Arranz, J. Veciana, *Langmuir* 2007. Aceptat.

LA MODULACIÓ QUÍMICA COM A ESTRATÈGIA PER A L'OPTIMITZACIÓ DE HITS IDENTIFICATS DEL CRIBRATGE DE QUIMIOTEQUES COMBINATÒRIES: APLICACIÓ AL DESENVOLUPAMENT DE MODULADORS D'INTERACCIONS PROTEÏNA-PROTEÏNA.

Alejandra Moure¹, Glòria Sanclimens¹, Johanna Scheper², Marta Guerra-Rebollo², Núria Rubio⁴, Antonio Morreale³, Jerónimo Blanco⁴, Angel R. Ortiz³, Timothy M. Thomson², and Angel Messeguer¹.

¹ Departamento de Química Orgànica Biològica, IIQAB-CSIC.

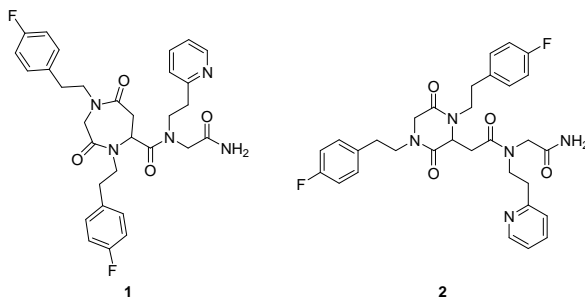
² Departamento de Biología Cel.lular, IBMB-CSIC.

³ Unidad Bioinformática, Centro de Biología Molecular Severo Ochoa, UAM-CSIC.

⁴ Centre d'Investigació Cardiovascular, CSIC-Barcelona.

L'heterodímer UBC13-UEV1 catalitza la formació de cadenes de poliubiquitina del tipus K63. Aquesta modificació postransduccional de poliubiquitilació regula processos biològics com ara la reparació d'ADN, la senyalització, l'endocitosi i la motilitat cel.lular. L'onjectiu del nostre treball és identificació de molècules amb activitat inhibidora de la senyalització mediada per UBC13-UEV1.

L'optimització computacional de l'encaix molecular (*docking*) sobre UBC13 d'anàlegs conformacionalment restringits derivats de peptoides identificats del cribratge d'una quimiotreca combinatòria, permeté la selecció dels composts **1** i **2** com els més ajustats al model computacional elaborat.



Es descriu la síntesi d'aquests composts fent servir fase sòlida i activació per microones. Finalment, es presenten la sèrie d'assais biològics que han permès identificar **1** i **2** com els primers inhibidors de la interacció UBC13-UEV1.

NOU MODEL ESTRUCTURAL I FUNCIONAL DE LA TIROSINASA QUE OPERA VIA $\text{Cu}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_2$

Anna Company,¹ Sara Palavicini,² Isaac Garcia-Bosch,¹ Ruben Mas-Ballesté,³ Lawrence Que, Jr.,³ Elena V. Rybak-Akimova,⁴ Luigi Casella,² Xavi Ribas,¹ i Miquel Costas¹

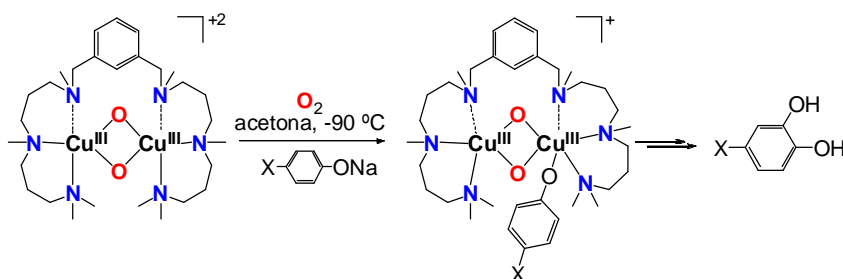
¹ Departament de Química, Universitat de Girona, Av. Montilivi, 17071 Girona

² Department of General Chemistry, University of Pavia, 27100 Pavia, Itàlia

³ Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, MN 55545, USA

⁴ Department of Chemistry, Tufts University, Medford, Massachusetts 02155, USA

La comprensió dels mecanismes a través dels quals es duu a terme l'oxidació de substrats orgànics utilitzant el poder oxidant de la molècula d' O_2 és de gran interès degut a les seves possibles aplicacions tecnològiques. A la natura, aquests processos tenen lloc en el centre actiu dels enzims, el qual sol contenir un o més metalls de transició essencials per l'activitat. Per exemple, existeixen diverses proteïnes que presenten un centre actiu amb dos àtoms de coure que coordinen i activen la molècula d' O_2 per oxidar substrats exògens. Dins d'aquest grup, l'enzim tirosinasa és especialment interessant degut al tipus de reacció que catalitza: la *orto*-hidroxilació de fenols per donar lloc a catecols. En els darrers anys, l'estudi de sistemes biomimètics senzills i estudis teòrics han permès fer una aproximació als mecanismes de reacció d'aquest enzim. No obstant, l'estructura de l'espècie oxidant és encara motiu de gran controvèrsia. En aquest treball, mostrem l'extens estudi d'un complex dinuclear de Cu que reacciona amb O_2 per formar una espècie metaestable del tipus $\text{Cu}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_2$ que és capaç de coordinar i hidroxilar fenols anàlogament al que succeeix en el sistema natural.



MECANISME D'ACCIÓ D'INHIBIDORS AMILOIDOSI. TÈCNIQUES BIOFÍSQUES

J. Nieto Castro, Planas i Sauter A.

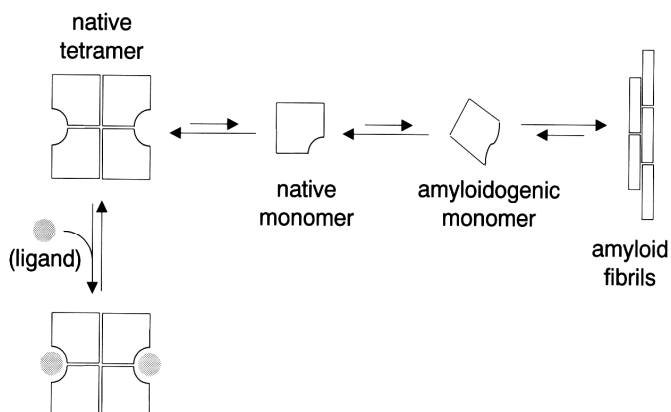
Departament de Bioenginyeria del CETS- Institut Químic de Sarrià, URL.

La TTR és una proteïna tetramèrica involucrada en el transport d'hormones de la tiroide i que està associada a malalties amiloïdòtiques com l'ASS i la PAF on es generen dipòsits proteics amiloïdes que afecten principalment al cor i al fetge. Actualment la única teràpia efectiva en pacients afectats per PAF és el transplantament de fetge, òrgan on se sintetitza la TTR.

El mecanisme d'amiloïdosi proposat s'inicia quan el tetràmer nadiu es dissocia en monòmers que en patir un canvi en l'estructura terciària rendeixen monòmers que poden associar-se rendint agregats solubles que són precursors de fibres amiloïdes.

Es planteja com a estratègia terapèutica l'ús de molècules que s'uneixin selectivament a la TTR estabilitzant el tetràmer, i consegüentment que actuïn com a inhibidors d'amiloïdosi. Una característica estructural singular de les hormones de la tiroide és la presència d'àtoms d'iode, i per tant es proposa la iodació de molècules amb caràcter antiamiloidogènic com una via per obtenir inhibidors encara més efectius [1,2]. El diflunisal és un NSAID aprovat per l'FDA que recentment ha entrat en la fase III d'estudis clínics com a inhibidor d'amiloïdosi i per tant és un bon candidat per obtenir nous derivats com a inhibidors.

En el present treball s'ha avaluat una biblioteca de derivats iodats i no iodats del diflunisal [3] com a inhibidors d'amiloïdosi usant un assaig turbidimètric en format de crivell d'alt rendiment desenvolupat en el laboratori de bioquímica del CETS-IQS [4] i s'ha caracteritzat tant la unió d'aquests compostos al tetràmer nadiu mitjançant microcalorimetria ITC, obtenint les constants d'unió, com el seu efecte en l'estabilitat proteica mitjançant microcalorimetria DSC. Es descriuran els resultats obtinguts per aquestes tècniques biofísiques conclouent que a partir de la correlació entre aquestes i els valors d'activitat de l'assaig turbidimètric s'observa que els compostos estudiats inhibeixen el procés d'amiloïdosi estabilitzant el tetràmer nadiu de la proteïna. Alhora s'ha observat l'estabilització que aporten els lligands al tetràmer nadiu per microcalorimetria DSC corroborant el mecanisme d'acció dels inhibidors assajats.



MODEL EXPERIMENTAL DE CONDENSACIÓ MESODÈRMICA: CULTIU DE FIBROBLASTS EN UNA MATRIU PEPTÍDICA NANOPOROSA

Ll. Quintana^{*†}, T. Fernández^{*†}, M. Olmos^{*}, E. Genové^{*}, C.E. Semino^{†**}

^{*} Barcelona Bioengineering Center, Institut Químic de Sarrià, Universidad Ramon Llull, Barcelona, Espanya; [†] Center for Biomedical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, EEUU; ^{**} Translational Centre for Regenerative Medicine, Leipzig University, Leipzig, Alemanya

Els fibroblasts de la pell estan involucrats, de manera natural, en fenòmens regeneratius com els observats en les extremitats d'alguns amfibis. Aquestes cèl·lules de la pell adquireixen capacitats semblants a les cèl·lules mare en determinades condicions com les que es produeixen en la superfície d'una extremitat amputada. En aquest estudi s'ha intentat reproduir les condicions mecàniques que es donen en sistemes regeneratius per aconseguir que cèl·lules d'un mamífer, ratolí, es comportin com cèl·lules mare.

Tenint en compte que els fibroblasts es troben envoltats de xarxes peptídiques tridimensionals de porositat nanomètrica, s'ha provat de cultivar aquestes cèl·lules en una matriu peptídica sintètica que mimetitzava l'entorn natural dels fibroblasts. S'han estudiat diferents concentracions de pèptid per generar hidrogels amb unes propietats reològiques que activin la capacitat regenerativa dels fibroblasts. En les condicions adequades, s'ha trobat que els fibroblasts es poden transformar en cèl·lules d'os, de cartílag o del teixit adipós. S'han emprat tècniques de biologia molecular com Western blots o immunotincions per caracteritzar les cèl·lules una vegada cultivades en els hidrogels peptídics.

Aquests resultats són esperançadors ja que poden permetre generar una plataforma tecnològica capaç de regenerar els principals teixits que es troben a les extremitats (teixits ossi, muscular, adipós i cartilaginós) a partir de cèl·lules de la pell combinades amb la matriu sintètica presentada.

INACTIVACIÓ FOTODINÀMICA DE *E. COLI*: MONITORITZACIÓ DE L'AGENT CITOTÒXIC OXIGEN MOLECULAR SINGLET

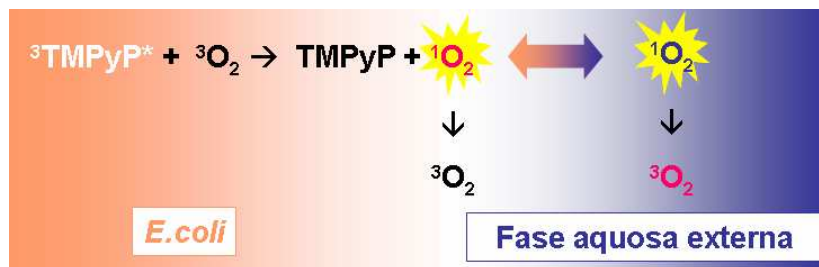
X. Ragàs¹, M. Agut², S. Nonell¹

¹ Grup d'Enginyeria Molecular, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017 Barcelona, Espanya.

² Secció de Microbiologia, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon Llull, Via Augusta 390, 08017 Barcelona, Espanya.

La inactivació fotodinàmica de bacteris es basa en l'ús de compostos químics activables per llum, anomenats fotosensibilitzadors (FSs), que al ser irradiats indueixen la formació d'espècies reactives d'oxigen (ROS) amb efectes citotòxics, principalment oxigen singlet ($^1\text{O}_2$). El tractament fotodinàmic d'infeccions bacterianes presenta un elevat interès terapèutic al haver-se mostrat efectiu front a bacteris resistent a antibiòtics (Wilson M. y Yianni C., 1995).

En el present treball es presenta informació cinètica sobre el procés d'inactivació fotodinàmica de bacteris Gram negatiu. Així, es descriu la incorporació del FS 5,10,15,20-tetrakis(4-*N*-metilpiridil)porfirina (TMPyP) en *E. coli* i la formació de $^1\text{O}_2$ al ser irradiat amb llum visible. Tot i l'elevat nombre de desactivadors potencials de $^1\text{O}_2$ presents a la paret bacteriana, aquesta ROS és capaç de difondre a través d'aquesta i escapar al medi aquós extern. Els resultats són coherents amb una doble localització del fàrmac TMPyP incorporat en els bacteris. A més, aquests demostren la formació d'oxigen singlet a l'interior del bacteri i permeten proposar un mecanisme d'acció en el que $^1\text{O}_2$ es desplaça des de la seva localització fins a la fase aquosa externa, lloc on es desactiva majoritàriament.



ESTRUCTURES SECUNDÀRIES I TERCIÀRIES DE β -PÈPTIDS CICLOBUTÀNICS

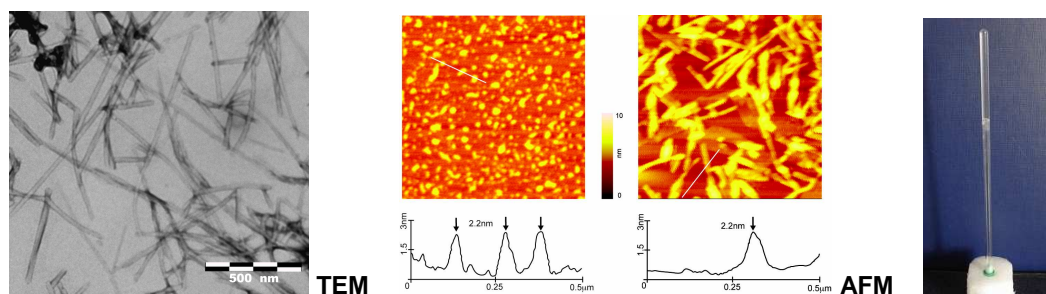
Sandra Izquierdo, Federico Rúa, Elisabeth Torres, Vicenç Branchadell, Rosa M. Ortuño

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Barcelona.

E-mail: rosa.ortuno@uab.cat

El nostre grup ha sintetitzat β -aminoàcids ciclobutànics òpticament purs, els quals han estat incorporats en diferents tipus de β -pèptids. L'estudi estructural en solució, mitjançant tècniques de RMN ^1H juntament amb càlculs teòrics, han mostrat la formació d'estructures secundàries, tals com plegaments helicoïdals o estructures esteses tipus cinta, degut a la formació d'enllaços d'hidrogen *intramoleculares*. En canvi, les estructures moleculars trobades en estat sòlid mitjançant l'anàlisi per difracció de RX mostren conformacions tipus agulla de cabell la qual cosa ve determinada per l'empaquetament cristal·lí format per cadenes infinites que resulten de l'existència d'enllaços d'hidrogen *intermoleculares*.¹⁻³

També, en alguns casos, la microscòpia electrònica de transmissió (TEM) i la microscòpia de força atòmica (AFM, SPM) han establert la formació d'agregats supramoleculares de grandària nanomètrica, en forma de fibres o micel·les, havent-ne determinat llur amplada i alçada en el cas de les fibres, així com el voltatge en superfície, el qual és positiu. Amb aquestes dades i els resultats dels càlculs teòrics, s'ha postulat un model per la formació i creixement d'aquests agregats. D'altra banda, algun dels β -oligòmers és capaç de formar organogels.³



Referències: (1) Izquierdo, S.; Kogan, M. J.; Parella, T.; Moglioni, A.; Branchadell, V.; Giralt, E.; Ortuño, R. M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5093. (2) Izquierdo, S.; Rúa, F.; Sbai, A.; Parella, T.; Álvarez-Larena, Á.; Branchadell, V.; Ortuño, R. M. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7963. (3) Rúa, F.; Boussert, S.; Parella, T.; Díez-Pérez, I.; Branchadell, V.; Giralt, E.; Ortuño, R. M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3643.

PREPARACIÓ I ASSAIG DE CATALITZADORS RECUPERABLES PER FORMACIÓ DE MATERIALS HÍBRIDS ORGÀNICO-INORGÀNICS.

Guadalupe Borja¹, Montserrat Trilla¹, Roser Pleixats¹, Joël J. E. Moreau², Michel Wong Chi Man², Catherine Bied²

¹ Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Cerdanyola del Vallès. e-mail: guadalupe.borja@campus.uab.cat

² Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 34296 Montpellier.

Les reaccions de Heck i d'acoblament creuat catalitzades per espècies de pal·ladi constitueixen una poderosa eina sintètica per a la preparació d'una gran diversitat de productes. Alguns dels reptes actuals són trobar catalitzadors més eficaços, que es puguin reciclar fàcilment (el Pd és un metall car) i que permetin utilitzar bromurs i, sobretot, clorurs arílics (molt menys reactius, però més econòmics i accessibles) enlloc dels corresponents iodurs d'aril.¹ Entre els sistemes catalítics que ofereixen bons resultats hi ha els que incorporen lligands NHC (carbens *N*-heterocíclics d'Arduengo),² que deriven de les corresponents sals d'imidazoli o dihidroimidazoli. Aquestes sals i els seus derivats NHC s'han utilitzat també recentment com a catalitzadors en diverses reaccions orgàniques en absència de metalls (organocatàlisi).³ Per altra banda, la immobilització d'un catalitzador suficientment estable a un suport sòlid permet la seva separació mitjançant una simple filtració i la seva posterior reutilització. La formació de materials híbrids orgànico-inorgànics mitjançant la metodologia sol-gel és una ruta eficient per preparar materials amb propietats catalítiques⁴ i que es podran reciclar.

Es presentarà la preparació de materials híbrids mitjançant el procés sol-gel a partir de monòmers mono- i bisililats derivats de sals d'imidazoli i de dihidroimidazoli, i l'assaig de la seva activitat com a catalitzadors reutilitzables en reaccions de Heck, Suzuki i Knoevenagel.

1.- A. F. Littke; G.C. Fu. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176.

2.- N. M. Scott; S. P. Nolan. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1815

3.- P. I. Dalko; L. Moisan. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5138.

4.- J. J. E. Moreau; M. Wong Chi Man. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1073.

NOUS COMPLEXOS DE RUTENI CAPAÇOS D'OXIDAR L'AIGUA A OXIGEN

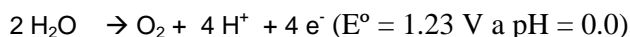
Laia Francàs¹, Lluís Escriche¹, Antoni Llobet²

¹ Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, E-08193

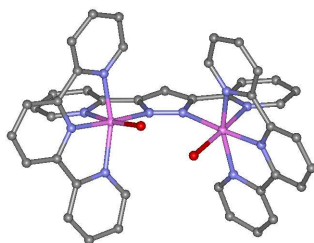
² Institut Català d'Investigació Química (ICIQ), Av. Països Catalans, nº16, E43007,

Tarragona,

L'oxidació d'aigua a oxigen molecular és la reacció que realitzen les plantes verdes en l'anomenat fotosistema II



Hi ha pocs sistemes capaços d'oxidar aigua en fase homogènia i absència de llum. Entre ells destaquen els Diners de Mn amb lligands poliazada dentats. Recentment s'ha descrit



$[\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{trpy})_2(\text{bpp})(\text{O})_2]^{2+}$

en el nostre àmbit de recerca un conjunt d'aquocomplexos dinuclears de ruteni amb propietats interessants en aquest àrea. Així doncs, els objectius de la nostre recerca consisteixen en desenvolupar i seguir explorant la química relacionada amb els Ru-aqua complexos contenant lligands dinucleants (Hbpp), L'objectiu central és ensamblar el

millor catalitzador d'oxidació d'aigua en una cel·la per la producció d'hidrogen a partir d'aigua i radiació solar. El procediment a seguir serà:

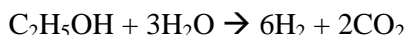
Construcció d'un lligand Hbpp més robust. Quan el catalitzador d'oxidació d'aigua es desactiva, genera un nou complex en el que el lligand Hbpp ha estat oxidat. L'oxidació passa intermolecularment, atacant la posició pirazolífica CH del lligand formant un grup cetona. Per tal d'evitar-ho, es proposa protegir aquesta posició amb substituents amb diferents funcionalitzacions, les quals permetin el tercer objectiu que seria el de l'heterogenització del catalitzador en diferents suports sòlids, sobretot els que son semiconductors, permeten així la fotoproducció d'hidrogen usant la radiació solar en la zona del visible.

PRODUCCIÓ D'HIDROGEN A PARTIR DE BIOCOMBUSTIBLES AMB CATALITZADORS MONOLÍTICS FUNCIONALITZATS

Montserrat Domínguez¹, Albert Casanovas¹, Cristian Ledesma¹, Jordi Llorca¹

¹ Institut de Tècniques Energètiques – Universitat Politècnica de Catalunya

Donat el progressiu esgotament dels combustibles fòssils i l'augment creixent de la demanda energètica, esdevé necessari el desenvolupament d'altres tecnologies més sostenibles com aquelles relacionades amb el vector hidrogen (per al seu posterior ús en piles de combustible). Donat que l'hidrogen no és una font primària d'energia és necessari obtenir-lo d'altres substrats, com són els biocombustibles. La utilització de biocombustibles per a la reformació catalítica amb vapor no només és ecològica (és un procés globalment neutre en emissions de CO₂) sinó que també es un recurs renovable que es troba disponible arreu. La reacció estequiomètrica global del procés de la reformació catalítica amb vapor del bioetanol és:



Cal esmentar que durant el procés es poden donar múltiples camins de reacció en funció del catalitzador i de les condicions experimentals (temperatura, pressió, temps de contacte, concentracions dels reactius, etc.).

Respecte els estudis realitzats amb catalitzadors en pols, els catalitzadors estructurats presenten nombrosos avantatges com són l'escalabilitat, una major resistència mecànica, baix coeficient d'expansió tèrmica, major resistència a obturacions i fàcil bescanvi de reactors. Un dels suports estructurats disponibles comercialment per a preparar aquest catalitzadors són els monòlits de cordierita (Al₄Mg₂Si₅O₁₈), ja que actualment s'utilitzen en els convertidors catalítics dels vehicles de combustió.

En aquest treball s'han preparat diferents sèries de monòlits recoberts amb diferents materials mitjançant diversos mètodes: sol-gel, aerogel, precipitació assistida i *washcoating* convencional. Els catalitzadors resultants han estat ser àmpliament caracteritzats (estabilitat mecànica i tèrmica, FTIR, DRX, TEM, SEM, microscòpia confocal, XPS i mesures magnètiques) abans i després de reacció en un interval de temperatures interessants per a la seva aplicabilitat real.

A continuació es mostra un exemple del resultats obtinguts amb una mostra de Co-SiO₂ preparada pel mètode de l'aerogel a 400°C i pressió atmosfèrica en diferents cicles tot simulant un ús discontinu:

Cicle	Conversió d'etanol/%	Selectivitat/%					
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	CH ₃ CHO	(CH ₃) ₂ CO
1	99,5	63,9	24,8	0,6	10,3	-	0,4
2	99,8	64,9	24,1	0,6	7,1	2,7	0,6
3	100	64,7	24,1	0,5	7,5	2,5	0,7
4	99,8	60,6	23,2	0,7	9,1	5,8	0,6
5	99,9	60,7	24,3	0,6	12,2	1,5	0,7
6	99,4	61,4	24,3	0,7	11,1	2,0	0,5
7	99,5	63,3	24,5	0,5	9,9	1,6	0,2
8	99,8	62,3	24,3	0,6	10,4	1,9	0,5

REACCIÓ NITROALDÒLICA CATALÍTICA ENANTIOSELECTIVA DIRECTA DE TRIFLUOROMETIL CETONES: UNA NOVA ENTRADA A LA SÍNTESI ASIMÈTRICA DE CARBONIS QUATERNARIS α -TRIFLUOROMETIL SUBSTITUÏTS

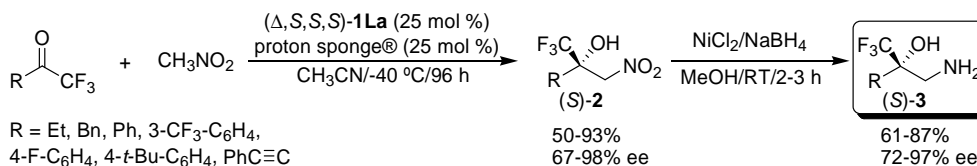
Fernando Tur i José M. Saá

Departament de Química, Universitat de les Illes Balears, 07122 Palma de Mallorca,
vdqfte4@uib.es

La síntesi asimètrica de carbonis quaternaris¹ α -trifluorometil substituïts és un focus d'atenció actual, principalment, degut a la importància de drogues com l'Efavirenz (anti-VIH), un alcohol α -trifluorometil terciari quiral, en el que el grup $-\text{CF}_3$ es troba situat en un carboni quaternari asimètric.

Actualment, l'aproximació més habitual per a la construcció d'un carboni quiral que conté un grup $-\text{CF}_3$ consisteix en l'addició asimètrica de composts organometàl·lics a cetones α -trifluorometil substituïdes proquirals.²

Aquí presentem la primera reacció nitroaldòlica catalítica enantioselectiva directa de trifluorometil cetones amb nitrometà.³ Com a catalitzador enantioselectiu s'utilitza un complex quiral monometàl·lic derivat de triflat de lantà(III), anomenat $[(\Delta,S,S,S)\text{-Binolam}]_3\text{-La}(\text{OTf})_3$ (**1La**). Els α -trifluorometil nitroaldols terciaris (**2**) resultants s'obtenen en bons rendiments químics (fins al 93%) i excel·lents enantioselectivitats (fins al 98% ee). Aquests aductes són blocs de construcció versàtils i poden ser reduïts mitjançant borur de níquel ($\text{NiCl}_2/\text{NaBH}_4$) als seus corresponents β -amino- α -trifluorometil alcohols terciaris (**3**) sense pèrdua de puresa enantiomèrica.



1.- *Quaternary Stereocenters: Challenges and Solutions for Organic Synthesis*; Christoffers, J.; Baro, A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006.

2.- Billard, T.; Langlois, B. R. *Eur. J. Org. Chem.* 2007, 891-897.

3.- Tur, F.; Saá, J. M. *Org. Lett.* 2007, ASAP article.

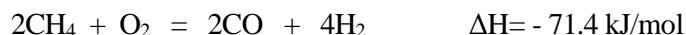
ESTUDI DE CATALITZADORS DE RU SUPORTAT EN L'OXIDACIÓ PARCIAL DE METÀ

V. Choque, N.Homs, P. Ramírez de la Piscina

Departament de Química Inorgànica i Institut de Nanociència i Nanotecnologia, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1-11, 08028-Barcelona

valerio.choque@qi.ub.es

La conversió de metà mitjançant l'oxidació parcial catalítica cap a gas de síntesi (H_2+CO) i la seva posterior transformació cap a productes de major valor afegit i fàcils de transportar és una de les alternatives per a la valorització d'aquesta matèria primera.



En el nostre grup s'han estudiat recentment, en relació a les seves propietats àcid-base i redox una sèrie d'òxids de zirconi (IV) amb òxids de molibdè (VI), de ceri (IV), de tungstè (VI) i de tàntal (V). L'ús de Rh i Ru suportats en Al_2O_3 , SiO_2 i ZrO_2 permet la reducció de la formació de CO_2 en la reacció abans indicada. En l'actual treball es presenta l'estudi d'una sèrie de catalitzadors suportats de Ru en sistemes MoO_3-ZrO_2 , CeO_2-ZrO_2 , $Ta_2O_5-ZrO_2$ i WO_3-ZrO_2 en la oxidació parcial de metà i en relació amb les seves característiques.

Els sistemes d'òxids preparats i calcinats a 873 K s'han impregnat amb $RuCl_3$ i $Ru(NO)(NO_3)_3$ pel mètode de la humitat incipient. Aquests materials s'han caracteritzat mitjançant tècniques de difracció de raigs-X en pols (DRX), àrea superficial (BET) i reducció tèrmica programada (TPR). Els assajos catalítics s'han realitzat en un reactor de llit fix utilitzant GHSV de 6500 h^{-1} i 50000 h^{-1} a dues temperatures: 673 i 773 K, amb diferents relacions molars CH_4/O_2 , a pressió atmosfèrica i a 10 bars. S'han realitzat alguns assajos de llarga durada per estudiar-ne l'estabilitat dels catalitzadors.

Les dades de TPR han permès determinar l'existència d'una fase suportada dispersa de RuO_x i d'una fase de RuO_2 en els materials preparats. Els resultats catalítics ens indiquen que específicament els sistemes basats en tàntal, i preferentment amb baixos continguts del mateix, poden optimitzar-se per acabar sent catalitzadors atractius per aquest procés, concretament amb una baixa selectivitat cap a CO_2 .

**REACCIONS DE CICLOADDICIÓ [2+2+2] CATALITZADES PER RODI(I):
REACTIVITAT I ESTUDIS TEÒRICS**

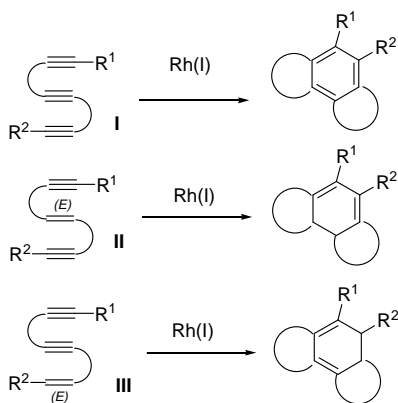
Anna Dachs^{1,2}, Lúdia García¹, Sílvia Osuna², Anna Pla-Quintana¹, Anna Roglans¹

¹ Departament de Química, Universitat de Girona, 17071, Girona

² Institut de Química Computacional, Universitat de Girona, 17071, Girona

La reacció de cicloaddició [2+2+2] d'alquins catalitzada per metalls de transició representa un bon mètode sintètic per l'obtenció de derivats benzènics polisubstituïts en un únic pas de reacció. En els darrers anys el nostre grup de recerca ha estudiat la cicloaddició [2+2+2] catalitzada per Rh(I) de macrocicles poliinsaturats, essent el primer cas descrit a la literatura química d'aquest tipus de processos en sistemes tancats.¹

Per tal d'ampliar el camp d'aplicació en aquest tipus de reaccions, s'estendrà l'estudi a sistemes anàlegs oberts, tals com triins **I** i endiins **II** i **III**. A més, s'estudiarà el mecanisme de reacció mitjançant càlculs teòrics.^{2,3}



1.- Torrent, A.; González, I.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A.; Moreno-Mañas, M.; Parella, T.; Benet-Buchholz, J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2033. (b) Pla-Quintana, A.; Roglans, A.; Torrent, A.; Moreno-Mañas, M.; Benet-Buchholz, J. *Organometallics*. **2004**, *23*, 2762. (c) González, I.; Bouquillon, S.; Roglans, A.; Muzart, J. *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 6425

2.- Per estudis teòrics utilitzant catalitzadors del tipus CpM (M= Ru, Co, Rh), veure: (a) Veiros, L.F.; Dazinger, G.; Kirchner, K.; Calhorda, M.J.; Schmid, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5860. (b) Orian, L.; van Stralen, J.N.P.; Bickelhaupt, F.M. *Organometallics*, **2007**, *26*, 3816

3.- Per estudis teòrics utilitzant catalitzadors del tipus CpCoX (X= PH₃, PPh₃, CO, C₆H₆, C₂H₄, THF), veure: Agenet, N.; Gandon, V.; Vollhardt, K.; Malacria, M.; Aubert. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8860.

**NANOPARTÍCULES DE NÍQUEL SUPORTADES SOBRE HECTORITES
SINTETITZADES AMB MICROONES. COMPETICIÓ ENTRE CENTRES DURANT
LA HIDROGENACIÓ DE L' ÒXID D' ESTIRÈ.**

Isabel Vicente¹, Pilar Salagre¹, Yolanda Cesteros¹, Francisco Medina², Jesús E. Sueiras²

¹ Facultat de Química, URV, C/ Marcel·lí Domingo s/n, 43007, Tarragona.

² ETSEQ, URV, C/ Països Catalans, 26, 43007, Tarragona.

El 2-feniletanol (2-FE), component majoritari de l'oli de roses és molt apreciat a la indústria cosmètica i de perfumeria. La hidrogenació catalítica de l'òxid d' estirè (OE) és una alternativa neta al procés industrial tradicional. S'ha constatat que catalitzadors de níquel presenten una bona conversió i selectivitat cap al 2-FE quan les petites partícules de níquel metàl·lic es troben influenciades per centres bàsics febles del suport¹. Tot i així seria interessant estudiar el comportament en aquesta reacció de sistemes catalítics de níquel quan es fan servir suports amb propietats àcides. L' objectiu d' aquest treball és estudiar la competició entre centres metàl·lics i centres àcids en les condicions d'hidrogenació de l'OE. Per aquest motiu hem preparat nous catalitzadors de níquel suportats sobre hectorita i sobre hectorita amb Al_{13}^{7+} i hem fet proves catalítiques dels suports, dels precursors catalítics obtinguts mitjançant intercanvi o impregnació dels suports amb Ni^{2+} , dels catalitzadors que contenen nanopartícules de Ni o níquel en superfície externa, i que en alguns casos han sigut tractats per neutralitzar els centres àcids. L' hectorita és una esmectita trioctaédrica natural de fórmula $(Si_{8.0})[Mg_{6.0-x}Li_x](OH.F)_4O_{20}M^{n+}_{x/n} \cdot mH_2O$. Per tal de tenir un material reproducible l' hem sintetitzada utilitzant un forn microones per primer cop, de manera que estalviem una gran quantitat de temps i energia. Les mostres s' han caracteritzat mitjançant les tècniques convencionals.

A partir dels resultats podem concloure:

- La presencia de centres àcids fa que la conversió i la selectivitat cap al 2-feniletanol siguin baixes i que es desactivi el catalitzador. Si es neutralitzen els centres àcids s' aconsegueix augmentar la conversió i la selectivitat cap al 2-FE.
- El recobriment dels centres àcids aconseguit als catalitzadors obtinguts per impregnació fa que siguin selectius a la formació del 2-FE i completament actius després de 5 reutilitzacions.

¹O. Bergadà, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J. E. Sueiras Appl. Catal. A: Gen. 331 (2007) 19.

Els autors agraeixen la financiació del Ministerio de Educación y Ciencia (AP2006-00835) i els fons del Ministerio de Educación y Ciencia i FEDER (CTQ2005-02384/PPQ).

DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS (COV) EN ENTORNS RURALS I URBANS DE LA PLANA DE VIC

G. Arisa, A. Hueso, C. Blanch

Grup de Recerca en Medi Ambient (GRMA)

Dept. Indústries Agroalimentàries i Ciències Ambientals, Universitat de Vic

Les principals fonts antropogèniques emissores de compostos orgànics volàtils (COV) a l'atmosfera són fonts mòbils (emissió directa de combustibles i gasos de combustió) i fonts fixes tals com activitats industrials, processos de combustió urbans, explotacions agrícoles i ramaderes. En àrees urbanes, el benzè per la seva toxicitat, és un dels contaminants més controlat. En entorns rurals, a part dels compostos orgànics volàtils d'origen natural deguts a la vegetació, a la plana de Vic s'han identificat focus emissors de COV en granges de vaquí i porcí, plantes d'assecat de purins i plantes de compostatge de residus d'alta càrrega orgànica.

En la present comunicació s'exposen els resultats de diversos estudis realitzats pel GRMA des del 2002 fins al 2007, relatius a nivells de COV, tant en ambients interiors com exteriors en entorns urbans (Vic Ciutat, n=50) i de compostos volàtils responsables de males olors en ambients rurals (n=70). Les mostres van ser captades amb tubs de carbó activat, emprant mètodes passius i actius. Els COV varen ser desorbats amb CS₂ de baix contingut en benzè. L'anàlisi de les mostres es va realitzar per CG-FID i CG-EM, emprant una columna capil·lar TRWAX (60m x0,25mm; 0,25µm); temperatura programada; fase mòbil heli i injecció split-splitless. L'anàlisi quantitativa de COV va ser realitzat amb n-propilbenzè com a estàndard intern.

Els resultats obtinguts mostren que els COV presents en aire exterior i interior, en entorns urbans, eren principalment: benzè, toluè, *o- m- i p-xilè*, etilbenzè, hexans, nonà, decà, propanona, isopropanol, etanol, α -pinè, limonè, *p*-diclorobenzè i tricloroetilè. Pel que fa als entorns rurals amb denses explotacions ramaderes o en plantes de compostatge, a part dels COV's característics de trànsit, s'identificaren metil- i etilfuran derivats; i també, tiofen i mono- di- i trisulfur derivats responsables de les males olors.

**LA QUÍMICA DEL DESENVOLUPAMENT SOSTENIBLE. ELS RESIDUS
ESDEVENEN UNA FONT RENOVABLE DE RECURSOS VALUOSOS.**

Aureli Calvet Tarragona. José Costa López.

Departament d'Enginyeria Química. Universitat de Barcelona.

La química sostenible es presenta comunament com un conjunt de dotze principis, que son fruit de la intuïció i del sentit comú, de manera que la utilització d'aquests genera un marc tangible per a reduir l'impacte ambiental dels productes químics, doncs tendeix a reduir o fins i tot a eliminar l'ús i la generació de substàncies perilloses en el disseny, la manufactura i l'aplicació dels productes químics.

Hi ha tres fases clau en el cicle de vida del producte químic: recursos, manufactura del producte i desús, i en cadascuna d'elles hi ha un consum de recursos i una generació de residus. La revolució de la química sostenible està proporcionant un nombre enorme de desafiaments per millorar l'economia de manufactura química i per realçar la imatge molt desenllustrada de la química. Això suposa que la indústria ha de reconsiderar el seu abastiment tradicional i emprar fonts renovables alternatives així com millorar el rendiment d'utilització del recurs.

SEPARACIÓ D'URANI (VI) A BAIXES CONCENTRACIONS, PER LA SEVA APLICACIÓ EN LA DATACIÓ DE MOSTRES REALS

Angélica María Candela Soto, Cristina Palet Ballús i Pere Masqué

Universitat Autònoma de Barcelona, Centre Grup de Tècniques de Separació en Química

Les anàlisis de les sèries d'Urani (*U-series*) són un component essencial de molts projectes de ciència mediambiental. La recerca enfocada sobre la determinació d'isòtops estables i el registre de les traces de l'element, poden contribuir a la reconstrucció de canvis en la temperatura, hidrologia o altres paràmetres mediambientals. Es tracta d'un camp actualment en ampli desenvolupament. Per això, és de gran importància la recerca de mètodes de preconcentració i determinació d'Urani en sediments i aigües naturals, per a la seva determinació mitjançant tècniques convencionals, i sense necessitat de llargs pretractaments ni tècniques extremadament sensibles.

En aquest treball s'han estudiat diferents sistemes d'extracció líquid-líquid per a Urani a concentracions que van des de 0,01 a 0,1 ppm. Els agents extractants assajats són l'àcid bis(2-etil-hexil) fosfòric (D2HEPA), i el tributilfosfat (TBP). Les determinacions de les dissolucions aquoses inicials i finals en cada cas, es van realitzar emprant tant tècniques de Espectrometria Alfa com Espectrometria de Masses acoblada a Plasma Induït (ICP-MS). Amb el D2EHPA s'obtenen elevats rendiments d'extracció de l'Uranil, que és l'espècie majoritària de l'Urani en dissolucions aquoses àcides. Una vegada l'Urani s'ha separat de la seva matriu inicial, és convenient la seva recuperació. Per a això, s'ha emprat diferents dissolucions aquoses de recuperació, com solucions d'àcid nítric, d'àcid cítric i d'àcid fosfòric a dos nivells de concentració, 0,1 i 1,0 M. En el millor dels casos s'aconsegueix aproximadament un 20% de re-extracció, que podria ser útil en sistemes de membrana amb retro-alimentació de la fase aquosa carregada, o bé amb recirculació d'ambdues fases aquoses (carregada i de recuperació), o bé emprant sistemes de membrana seqüencials.

ESTIMACIÓ DE PROPIETATS BIOLÒGIQUES A PARTIR DE SISTEMES CROMATOGRÀFICS.

Elisabet Lázaro, Martí Rosés, Clara Ràfols i Elisabeth Bosch

Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona.

C. Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona

La distribució dels fàrmacs en el cos humà i la seva activitat biològica depenen de les seves interaccions amb membranes cel·lulars. L'estudi d'aquestes interaccions en sistemes biològics és costós i qüestionable èticament. Per tant, és interessant disposar de sistemes físicoquímics que els emulin i permetin estimar fàcilment propietats biològiques de compostos químics a partir de la mesura de propietats físicoquímiques.

El nostre grup de treball caracteritza sistemes cromatogràfics i electroforètics amb aquest propòsit. Entre ells destaca l'estudi de la retenció cromatogràfica en columnes IAM. Aquestes columnes estan dissenyades per modelar la partició de soluts en sistemes biològics, entre una fase aquosa (fase mòbil) i una membrana cel·lular (columna IAM). Les membranes artificials immobilitzades (IAMs) estan constituïdes per cadenes de fosfatidilcolina similars a les que formen les membranes de les cèl·lules, enllaçades covalentment a la sílice.

En el present treball s'ha caracteritzat una columna IAM.PC.DD2 juntament amb dues columnes cromatogràfiques C18 (XTerra MSC18 i RP18) mitjançant un model cromatogràfic conegut com LSER (Linear Solvation Energy Relationship) que relaciona la retenció dels soluts amb les seves propietats moleculars, proporcionant molta informació química de les interaccions solut-solvent que tenen lloc. Es van seleccionar diversos sistemes biològics d'interès caracteritzats a la literatura amb el mateix model LSER, i es va estimar quins sistemes cromatogràfics eren els més apropiats per modelar-los comparant la similitud matemàtica entre els models obtinguts. Es va arribar a la conclusió que algunes propietats biològiques podrien ser estimades a partir de les columnes IAM, però d'altres en canvi, s'estimaven millor a partir de les columnes C18 estudiades.

Ref: E. Lázaro, C. Ràfols, M.H. Abraham, M. Rosés; J. Med. Chem., 49 (2006) 4861.

**SEGUIMENT I INTERPRETACIÓ DEL PROCÉS DE FOTODEGRADACIÓ DEL
DECABROMODIFENIL ÈTER MITJANÇANT TÈCNiques
CROMATOGRÀFIQUES, ESPECTROSCÒPIQUES I QUIMIOMÈTRIQUES.**

Sílvia Mas^{1,2}, Anna de Juan², Sílvia Lacorte¹ i Romà Tauler¹

¹ Departament de Química Ambiental. IIQAB-CSIC. Barcelona

² Departament de Química Analítica. Universitat de Barcelona

Els difenil èters polibromats (PBDEs) són compostos manufacturats que s'addicionen a materials per tal de dificultar la seva combustió. El decabromo difenil èter (Deca-BDE) és actualment el PBDE més utilitzat, però els congèneres amb un nombre més petit de broms són els més trobats en el medi ambient. Per tant, existeix una certa evidència de que els PBDEs amb un nombre elevat de broms es degraden a congèneres amb un nombre més petit de broms (més tòxics i prohibits per la EU) sota certes condicions, com ara l'exposició a la llum. D'aquí la importància d'entendre el mecanisme de fotodegradació del Deca-BDE.

A imitació del procés que té lloc en el medi ambient, s'ha estudiat la fotodegradació del Deca-BDE mitjançant espectrofotometria d'absorció UV per tal d'avaluar la seva cinètica i els seus productes de degradació. Amb el fi d'estudiar l'efecte de la polaritat en la cinètica, s'han dut a terme experiments utilitzant diferents proporcions d'aigua en el solvent. S'ha aplicat un mètode de resolució multivariant de dades mitjançant tècnica de modelatge híbrid (rígid i flexible) per a la resolució dels perfils de concentració i dels espectres purs de les espècies formades, així com per a avaluar els paràmetres cinètics. S'han dut a terme simultàniament mesures de GC-MS i LC-DAD/MS sobre solucions del procés per tal de complementar els resultats obtinguts.

Dels resultats d'aquests experiments podem observar: 1) Una clara fotodegradació del Deca-BDE, des del compost original fins a congèneres amb un nombre menor de broms 2) que el procés segueix un model cinètic basat en un sistema de reaccions consecutives de primer ordre i 3) una petita disminució de la velocitat del procés quan augmenta la proporció d'aigua en el solvent.

DIFUSIÓ DE RADIOCESI I RADIOESTRONCI EN SÒLS INSATURATS

David Aldaba, Anna Rigol

Departament de Química Analítica - Universitat de Barcelona

Martí i Franquès 1-11, 3^o Planta. 08028 Barcelona.

En un episodi de contaminació radioactiva en sòls és necessari disposar d'informació que permeti predir l'impacte de la contaminació, estimar el consegüent risc i proposar accions d'intervenció. Per aquest motiu, convé disposar d'eines que informin no només del nivell de concentració de radionúclids, sinó també de la seva mobilitat i transport a través del sòl. Un escenari a estudiar pel que fa al transport de radionúclids és el generat en emplaçaments d'emmagatzematge de residus radioactius on els lixiviats del material enterrat poden superar les barreres d'enginyeria i accedir a l'entorn geològic.

En aquests emplaçaments el procés que controla el transport de radionúclids és la difusió per gradient de concentració, ja que es tracta de sistemes insaturats, en els quals es minimitza la quantitat i el moviment de l'aigua. La difusió, a més de dependre del radionúclid i de propietats del sòl (tortuositat, porositat, densitat), també ve controlada per la interacció del radionúclid en el sòl, procés quantificable a partir del coeficient de distribució del radionúclid entre la fase sòlida i la solució de sòl (K_d).

En el present treball s'ha dissenyat un mètode en tub de difusió per a l'estudi del transport de radionúclids en sòls compactats en condicions d'insaturació. S'han determinat coeficients de difusió de radiocesi i radioestronci en sòls representatius del territori espanyol, la qual cosa ha permès la caracterització dels sòls quant al procés de difusió, però també deduir valors de K_d d'aquests radionúclids en els diferents sòls. Els valors de K_d deduïts dels experiments de difusió s'han comparat amb els obtinguts a partir d'un mètode en el qual el sòl es dispersa en una solució que conté el radionúclid. La relació entre els dos valors de K_d ha estat força constant pels diferents sòls, la qual cosa ha permès concloure que és possible predir un procés lent i complex com és el transport per difusió a partir d'un mètode de laboratori molt més ràpid i senzill.

Agraïments. Aquesta recerca ha estat finançada pels projectes CTM2005-03847 del Ministerio de Educación y Ciencia i A498/2007/2-01-2 del Ministerio de Medio Ambiente .

SORCIÓ-DESORCIÓ D'ANÀLEGS DE RADIONÚCLIDS EN ARGILES ADIENTS PER A LA CONSTRUCCIÓ DE BARRERES D'ENGINYERIA

Evgeny Galunin i Miquel Vidal

Departament de Química Analítica - Universitat de Barcelona.

Martí i Franquès 1-11, 3^a Planta. 08028 Barcelona.

L'emmagatzematge geològic profund es considera la millor estratègia per a la gestió de residus radioactius d'alta activitat. En aquests emplaçaments, la forma més probable en la que un radionúclid pot incorporar-se al medi ambient és mitjançant la dissolució de la beina metàl·lica que envolta el residu vitrificat degut a l'acció al llarg del temps de l'aigua subterrània, que també possibilita el transport posterior dels lixiviats radioactius al medi. Amb l'objectiu de protegir les beines de l'entrada d'aigua i, a més, per retenir la fracció de radionúclid alliberat, s'ha decidit que els residus siguin addicionalment aïllats amb una combinació de barreres d'enginyeria i naturals.

Les barreres d'enginyeria estan principalment compostades per argiles. La natura química i física de les argiles és clau en el rendiment d'aquestes barreres. En concret, la capacitat d'expandir-se en absorbir aigua, la geometria, la càrrega total i les substitucions isomòrfiques afecten la retenció dels radionúclids per part de l'argila.

En aquest treball s'examina un nombre alt d'argiles pel que fa a la seva capacitat de retenir radionúclids, a partir de l'aplicació d'experiments de sorció i desorció. Les argiles que s'estudien difereixen en la seva geometria i substitucions isomòrfiques, i inclouen esmectites i algunes de les argiles més estudiades a nivell internacional (per exemple, la bentonita FEBEX, que és l'argila considerada a Espanya com una de les millors per a la construcció de barreres, i la MX-80, molt emprada en instal·lacions europees). La capacitat de retenció de les argiles es quantifica respecte a la interacció d'elements lantànids (en concret, La i Lu), que són considerats habitualment anàlegs químics d'actínids presents en residus radioactius d'alta activitat. A partir de les dades de sorció-desorció que s'obtenen, es proposa una seqüència de les argiles més adients per a la construcció de barreres d'enginyeria, en funció de la seva capacitat de retenció.

Agraïments. Projecte CTM2005-03847 del Ministerio de Educación y Ciencia.

**AVALUACIÓ D'UNA PLANTA AMB BIOREACTOR DE MEMBRANES PEL
TRACTAMENT D'AIGÜES RESIDUALS INDUSTRIALS.
APLICACIÓ A LA DETERMINACIÓ DE CONTAMINANTS ORGÀNICS.**

Anna Llop, Laura Ferreres, Eva Pocerull, Francesc Borrull

Grup de "Cromatografia. Aplicacions Mediambientals". Departament de Química Analítica i
Química Orgànica, Universitat Rovira i Virgili,
C/ Marcel·lí i Domingo s/n, 43007 Tarragona

Actualment està creixent l'interès per determinar contaminants orgànics en aigües residuals industrials, d'una banda degut a l'abocament d'aquestes aigües en el mediambient, i d'altra banda degut a la seva possible reutilització. La majoria dels contaminants, però, no s'eliminen completament en les plantes de tractament convencionals, pel que s'han de controlar. A més a més, cada cop s'estan imposant normatives més severes pel que fa al tractament d'aigües residuals i als límits de vessament. Això ha fet necessaris, en primer lloc, nous estudis de processos de tractament que permetin complir amb dites normatives, i en segon lloc, desenvolupar mètodes per determinar aquests compostos a baixes concentracions.

Els Bioreactors de Membranes (BRM) són una modificació dels sistemes de tractament convencionals on els decantadors secundaris se substitueixen per membranes de micro o ultrafiltració que s'acoblen al reactor biològic i que ofereixen grans avantatges, com són, la compactació del procés i l'obtenció d'un efluent amb una qualitat igual o superior a la dels processos convencionals.

Per tal de controlar l'eficàcia en l'eliminació dels compostos contaminants en les plantes de tractament, convencionals i amb BRM, és necessari desenvolupar nous mètodes, generalment cromatogràfics, que utilitzin tècniques de preconcentració, que permetin identificar aquests compostos i quantificar-los a baixes concentracions.

DETERMINACIÓ DE RADIONUCLEIDS PER CENTELLEIG PLÀSTIC SENSE GENERACIÓ DE RESIDUS: APLICACIÓ A MOSTRES SALINES

Héctor Bagán Navarro, Alex Tarancón Sanz, José F. García Martínez

Departament de Química Analítica, Universitat de Barcelona

El grup de recerca consolidat QÜESTRAM de la Universitat de Barcelona dur a terme dintre d'una de les seves línies d'investigació, desenvolupament de metodologia analítica, nous mètodes per a la determinació de radionucleids basats en el centelleig plàstic (CP).

La mesura de radioisòtops es necessària en medicina, control ambiental e investigació. El centelleig líquid (CL) es la tècnica més habitual en la mesura de radioisòtops emissors de partícules β . El CL es basa en la formació d'una emulsió entre la mostra aquosa i una mescla orgànica capaç de transformar l'energia cinètica dels electrons, produïts a la desintegració, en fotons, sent el numero d'aquests fotons relacionat amb l'activitat de la mostra mitjançant l'eficiència de detecció, que al seu torn depèn de la composició de la matriu. Els principals problemes del CL són: la baixa selectivitat, la generació de residus mixtes i la dificultat de formar emulsions amb mostres salines. Aquestes limitacions han impulsat l'estudi d'una alternativa de mesura basada en una mescla de petites esferes de plàstic amb la dissolució aquosa, el CP. Dintre d'aquesta línia s'han dut a terme diferents estudis com son la comparació entre CL i CP, la reutilització del CP, la mesura de mescles de radionucleids i la construcció d'un sensor per mesures en continu. El darrer estudi s'ha centrat en la mesura de mostres salines.

El $S^{14}CN^-$ s'utilitza com a traçador de jaciments petrolífers, injectant-lo i recuperant-lo a l'aigua extreta juntament amb el petroli. El tiocianat extret es purificat i preconcentrat en una resina d'intercanvi aniònic, eluit-lo posteriorment amb una dissolució de perclorat de sodi 2,8 M, el que produeix mostres d'elevada salinitat que generen problemes de separació de fases en CL. S'ha realitzat un estudi comparatiu de la capacitat de CL i CP per a la mesura d'aquestes mostres salines, variant la concentració de $NaClO_4$ i la presència de compostos colorants, factors que afecten l'eficiència de detecció. Els resultats obtingut indiquen que el CP proporciona errors similars al CL en la quantificació de l'activitat si bé es un procediment més robust davant canvis de matriu i a més no generant residus mixtes.

CARACTERITZACIÓ DEL PERFIL D'ÀCIDS GRASSOS EN RESIDUS DE LA INDÚSTRIA AGROALIMENTÀRIA: FRUITS SECS I MANTEGA DE CACAU

N. Barniol, A. Crespi, C. Blanch

Grups de Recerca en Tecnologia dels Aliments i en Medi Ambient, Universitat de Vic

L'elevat volum de subproductes que ocasiona el sector agroalimentari, genera la necessitat de desenvolupar nous processos i metodologies que permetin la seva minimització i revalorització. El present estudi forma part del projecte CTQ2006-07451/PPQ focalitzat en el desenvolupament de metodologies alternatives per a l'aprofitament de plantes i llavors oleaginoses, amb possibles aplicacions com a matèria primera en la indústria química, que es concreten en l'estandarització de nous processos quimioenzimàtics per a la transformació de glicerol i els seus esters en productes d'ampli ús industrial; tals com, els monoacilglicèrids i els esters de glicidol. L'objectiu del present treball és cercar i caracteritzar possibles fonts de biomassa procedents del processat de fruits secs i dels residus generats en l'extracció de mantega de cacau.

La caracterització del perfil d'àcids grassos lliures de les mostres es realitzà segons el mètode recomanat per l'AOAC¹ (1996). L'aïllament dels greixos de les mostres es portà a terme mitjançant un procés d'extracció S-L (Soxhlet) emprant dietil éter:éter de petroli (1:1 v/v); els residus de matèria grassa, posteriorment, s'hidrolitzaren i es derivatitzaren fins a l'obtenció d'esters metílics dels àcids grassos, que foren separats i identificats mitjançant cromatografia de gasos amb detecció d'espectrometria de masses (CG-EM), emprant un cromatògraf Thermoelectron (GC8000TOP) i un detector Voyager MD800; columna capil·lar TRWAX de polietilenglicol (60m x0,25mm; 0,25µm); temperatura programada 100°C fins a 190°C (10 min) a 5°C/min, i fins a 200°C (20 min) a 1°C/min; fase mòbil heli a 1mL/min i injecció split-splitless. En aquesta primera fase de l'estudi es presenten comparativament els perfils dels àcids grassos saturats i insaturats dels diferents fruits secs i dels residus de mantega de cacau caracteritzats.

¹ AOAC, *Official Methods of Analysis Food Composition, Vol.II* Arlington: Association of Official Analytical Chemists, 1996

**BDE-209 I ALTRES POLIBROMODIFENIL ÈTERS
EN ESTANYS D'ALTA MUNTANYA**

Mireia Bartrons i Vilamala^{1,2}, Jordi Catalan i Aguilà¹

¹ Centre d'Estudis Avançats de Blanes (CEAB-CSIC)

² Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona (IIQAB-CSIC)

Els polibromodifenil èters són compostos o barreges de compostos adicionats als materials o productes de consum per a reduir la seva inflamabilitat. Concretament, el 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-deca-bromodifenil èter (BDE-209) és el component primari (>97%) de la mescla comercial deca-BDE, l'única mescla de polibromodifenils èters que no té un ús restringit. Les baixes pressions de vapor ($10^{-8.7}$ Pa) i hidrofobicitat ($\log K_{ow} = 9.97$) d'aquest compost feien pensar que tindria un transport atmosfèric limitat i una capacitat de transport restringida més enllà de les zones d'ús. Tot i així, l'evidència experimental mostra que el BDE-209 també pot ser transportat llargues distàncies. Per exemple, s'ha trobat a l'Àrtic. En aquest estudi mostrem la presència de BDE-209 en estanys d'alta muntanya dels Pirineus i dels Tatres; tots ells situats lluny de fonts locals d'emissió, sobre el límit del bosc i amb una hidrologia dominada per processos atmosfèrics. Aquest compost s'ha trobat en epilítions, algues macroscòpiques i sediments, tot demostrant d'aquesta manera, la capacitat de transport a llarga distància. A més a més, el BDE-209 i els altres polibromodifenil èters analitzats en aquest estudi presenten una distribució altitudinal, amb concentracions majors en els estanys més elevats. Aquesta distribució suggereix un gradient dependent de la temperatura i un transport en fase gas des de les fonts d'emissió fins a les localitats més elevades.

**DESENVOLUPAMENT D'UN MÈTODE ANALÍTIC PER A LA
DETERMINACIÓ DE FÀRMACS EN AIGÜES AMBIENTALS MITJANÇANT
CROMATOGRÀFIA DE LÍQUID ACOBLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSES
EN TANDEM (QqLIT MS)-**

Meritxell Gros¹, Mira Petrovic^{1,2} i Damià Barceló¹

¹ IIQAB-CSIC, Departament de Química Ambiental, C/Jordi Girona 18-26, 08034, Barcelona

² Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA), Passeig Lluís Companys 23,
80010 Barcelona

En les últimes dècades la presència de fàrmacs en el medi ambient ha estat objecte de creixent preocupació i estudi. Degut al seu elevat consum, aquests compostos s'introdueixen contínuament en el medi ambient, per la qual cosa se'ls coneix com a contaminants "pseudo" persistents. Fins fa uns anys, l'estudi de fàrmacs se centrava en l'anàlisi de determinats grups terapèutics. En canvi, la tendència actual es dirigeix cap al desenvolupament de mètodes d'anàlisi multiresidu, els quals inclouen diversos grups de compostos, per tal de tenir un coneixement més ampli sobre la seva presència, repartició i destí en el medi ambient.

L'objectiu principal del present treball és el desenvolupament d'una metodologia analítica que permeti l'anàlisi simultani de 80 compostos farmacèutics, pertanyents a diversos grups terapèutics, en aigües superficials i residuals. Dins d'aquesta llista de substàncies, escollides en funció del seu elevat consum, s'inclouen analgèsics i antiinflamatoris, reguladors de lípids, antidepressius, antihistamínics, barbitúrics, β -bloquejants, fàrmacs per tractar úlceres, acidesa estomacal i diabetis, diversos grups d'antibiòtics (macròlids, fluoroquinolones, sulfamides i altres) i diürètics entre altres. El mètode desenvolupat es basa en una extracció simultània de tots els compostos d'estudi mitjançant extracció en fase sòlida (SPE) seguit de l'anàlisi per cromatografia de líquids acoblada a l'espectrometria de masses en tàndem (QqLIT). Aquest mètode fou posteriorment aplicat a l'anàlisi de fàrmacs en aigües residuals procedents de diverses Estacions Depuradores d'Aigües Residuals (EDARs) de les ciutats principals de la conca del riu Ebre, així com així com també aigües dels rius emissaris.

**AVALUACIÓ DE LA MOBILITAT I BIODISPONIBILITAT DE METALLS
PRESENTS EN SEDIMENTS MARINS CONTAMINATS PER L'ACTIVITAT
MINERA**

Marta Sánchez, Manuela Hidalgo

Departament de Química, Universitat de Girona. Campus Montilivi, 17071 Girona.

El Mar Menor és una llacuna costanera d'uns 132 Km² situada al sud-est d'Espanya. Com a resultat de l'important activitat minera en la zona de la Sierra de Cartagena durant molts anys, es troben elevades concentracions de metalls en el sediment (arribant als 8000 mg Kg⁻¹ per a Pb i Zn).

Encara que la mesura del contingut de metall ens proporciona evidències de possible contaminació, no són un bon indicador de la mobilitat o biodisponibilitat dels metalls ja que aquestes depenen de les formes químiques específiques o de la manera com el metall es troba enllaçat. Per tant, caldrà obtenir informació sobre les formes en què es troben aquests metalls en el sediment. Amb aquesta finalitat, tradicionalment s'han utilitzat esquemes d'extracció seqüencial en els que s'apliquen diferents agents extractants successivament al sediment per tal d'extreure selectivament els elements en una particular forma química. Recentment, s'està investigant l'ús de DGT (diffusive gradients in thin films) com a tècnica per a predir la biodisponibilitat dels metalls presents en sòls i sediments ja que ens permet determinar la concentració d'ions divalents en aigua emprant períodes de temps curts.

Una altra aproximació per a investigar la biodisponibilitat dels metalls presents en els sediments és l'ús de biomonitors. En aquest sentit, hem estudiat l'acumulació de metalls per biofilms desenvolupats en el Mar Menor i per algues (*Ulva* sp.) exposades en el laboratori a sediments provinents del Mar Menor.

Finalment, s'han avaluat les relacions entre les concentracions de metall trobades seguint les diferents aproximacions abans indicades: metall total en el sediment, fracció de metall làbil (corresponent al metall intercanviable i l'unit a òxids i hidròxids de Fe i Mn mesurats mitjançant el protocol BCR) en el sediment, metall acumulat per biofilms, metall acumulat per algues i metall determinat mitjançant la tècnica DGT.

CARACTERITZACIÓ QUÍMICA D'UN ASSAIG DE BIOREMEDIACIÓ D'UNA LOCALITAT CONTAMINADA AMB FUEL DEL *PRESTIGE*

Núria Jiménez García¹, Marc Viñas Canals², Josep Maria Bayona Térmens³, Joan Albaigés Riera³, Anna Maria Solanas Cánovas¹

1 Universitat de Barcelona. Facultat de Biologia. Departament de Microbiologia.

2 Gestió Integral de Residus Orgànics. Centre Tecnològic.

3 Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona. IIQAB-CSIC

La degradació microbiana juga un paper predominant en els darrers estadis d'envelliment del petroli i en la seva eliminació de l'ambient marí. Per tal d'afavorir-ne els processos, en els darrers decennis, i especialment arran de l'accident del petrolier *Exxon Valdez*, s'han implementat estratègies de bioremediació, com, per exemple, l'estimulació de les comunitats autòctones mitjançant l'addició de nutrients limitants.

A fi de poder decidir sobre la idoneïtat dels tractaments aplicats i, al mateix temps, proporcionar indicadors ambientals de l'evolució dels vessaments, que permetin determinar-ne l'origen en mostres preses llarg temps després, és important avaluar acuradament els efectes de la biodegradació en la composició del producte vessat.

A aquest efecte, s'ha dut a terme un experiment de bioremediació consistent en l'aplicació d'un fertilitzant oleofílic (S200), en una platja contaminada per fuel del *Prestige* i s'ha fet un seguiment de la composició d'aquest petroli al llarg de 6 mesos. La complexitat de les mostres n'ha requerit un fraccionament en cartutxos d'extracció en fase sòlida (SPE). La separació i anàlisi dels compostos d'interès s'ha dut a terme utilitzant tècniques de cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses.

Els resultats de les anàlisis reflecteixen un increment de la biodegradació de les fraccions alifàtica i aromàtica, en especial dels *n*-alcans de cadena llarga i dels hidrocarburs aromàtics policíclics (PAH) alquilats, amb l'addició de fertilitzant.

Així mateix, s'ha observat selectivitat isomèrica en la degradació de PAH alquilats, de diasterans i C27-esterans i una major degradabilitat dels enantiòmers 20R respecte dels S. L'estudi de l'evolució de relacions entre diversos d'aquests compostos ha permès establir índexs d'origen de la contaminació (que conformen el que anomenem empremta digital) i índexs d'envelliment, basats en la degradabilitat relativa.

ELS COMPOSTOS QUÍMICS FÒSSILS MOSTREN EL CLIMA DE LA PENÍNSULA IBÈRICA DURANT ELS DARRERS 420,000 ANYS

Belen Martrat¹, Joan O. Grimalt¹

¹Department of Environmental Chemistry, Chemical and Environmental Research Institute of Barcelona, Spanish National Research Council (IIQAB-CSIC), 08034-Barcelona, Spain

Durant els darrers 11,500 anys (Holocè), el clima ha estat relativament càlid i estable. Tanmateix, l'estudi del passat geològic mostren sense ambigüitats que el període present és més una excepció que no pas una regla i que les latituds Mediterrànies han estat caracteritzades per un clima inherentment inestable (Cacho I. et al., 1999, *Paleocean.* 14, 698; Martrat B. et al., 2004, *Science* 306, 1762). El sistema climàtic és complex i es comporta de forma no lineal, de manera que la comunitat científica no té la certesa que els mecanismes del present clima temperat es mantindran invariables (Stocker T. F. & Marchal O., 2000, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 97, 1362).

Noves evidències sorgeixen a partir d'estudis a dipòsits sedimentaris marins al marge continental de la península Ibèrica (Martrat B., Grimalt J. O., Shackleton N. J., de Abreu L., Hutterli M. A., Stocker T. F., 2007. *Science*, 317: 502, published online 14 June 2007). En les diferents capes estratigràfiques d'aquests sediments es troben compostos orgànics fòssils, específics i refractaris, que són una eina robusta per estimar el clima dels darrers 420,000 anys a una escala temporal de centenes d'anys. Propietats químiques particulars d'aquests compostos van atrapar les condicions ambientals de l'habitat dels organismes que sintetitzaven aquest compostos, abans que, conclòs el seu cicle vital, aquests s'acumulessin sobre el fons de la mar.

Aquests compostos orgànics permeten reconstruir el clima, tant durant els períodes càlids i estables semblants a l'Holocè, com quan fa uns mil·lennis el Mediterrani estava sota condicions àrtiques. És ara moment de preguntar-se com va ser un clima glacial a les nostres latituds, com va viure la nostra espècie els canvis climàtics ràpids esdevinguts i, finalment, com seria la pròxima bifurcació del present període càlid. La naturalesa té sorpreses amagades que es van posant de manifest gràcies a l'estudi de la química ambiental.

LA QUANTIFICACIÓ EN L'ESPECTROMETRIA DE MASSES. DIFERENTS APROXIMACIONS A L'ÚS DE PATRONS INTERNS

Francisca Vilaró Jordana^{1,2}, Montserrat Llovera Arcas², Ramon Canela Garayoa^{1,2}

¹ Institut de Recerca i Tecnologia Alimentaria (IRTA) Centre UdL-IRTA

² Dept. de Química, Universitat de Lleida (UdL)

La quantificació d'un determinat analit en una matriu complexa requereix un calibratge lliure d'interferències i estable a les variacions de la matriu, a la preparació de la mostra i a les condicions instrumentals. Entre les diferents estratègies possibles, la que emprava patrons interns (PI) és la que millor compensa els errors analítics associats a l'efecte matriu. L'elecció del PI apropiat en cada cas és, per tant, una fase important en el desenvolupament de metodologies analítiques. En aquest treball es presenten tres possibles camins per tal de trobar un patró intern adequat.

Cas 1: Utilització d'anàlegs estructurals comercials de l'analit.

A través d'una recerca en catàlegs comercials s'identificaren un conjunt de benzimidazols com a possibles candidats a ser emprats com a PI en l'anàlisi de carbendazima i tiabendazol en suc de fruita mitjançant cromatografia líquida-espectrometria de masses (LC-MS). Es comprova, a través de la validació del mètode desenvolupat, que el 2-amino-1-benzilbenzimidazol, el 2-(3-piridil)-benzimidazol i el parabendazol són bons candidats per ser emprats com a PI en les matrius assajades.

Cas 2: Síntesi d'una família d'anàlegs estructurals de l'analit.

Per síntesi en fase sòlida es preparà una llibreria de 21 esters, com a possibles PI per a l'anàlisi de patulina en suc de poma per cromatografia de gasos-espectrometria de masses (GC-MS). Un dels esters preparat, l'acetat de (5-oxo-2,5-dihidrofuran-3-il)metil permet l'anàlisi de patulina sense derivatitzar a concentracions per sota de 6 ppb, amb un límit de detecció calculat de 1 ppb.

Cas 3: Utilització d'un derivat marcat del propi analit com a patró intern.

La utilització dels PI marcats isotòpicament té avantatges respecte als altres tipus de PI quan el detector emprat en la metodologia és un MS, tot i que els seu cost sol ser més elevat. S'ha sintetitzat un derivat hexadeuterat de l'àcid abscísic (²H₆-ABA), que ha estat emprat en la quantificació d'aquesta fitohormona en fulla de vinya per LC-MS.

ESTRATÈGIES RETÒRIQUES EN ELS LLIBRES DE TEXT: DIFERENTS APROXIMACIONS AL MATEIX CONTINGUT. EL CAS DE LA LLEI PERIÒDICA

Carlos Guillermo Agudelo Carvajal¹

¹ Grup LIEC, Universitat Autònoma de Barcelona

Els llibres de text són un dels recursos més utilitzats en diversos contextos de l'educació científica i tenen una importància singular per als professors, alumnes, institucions educatives, autors i editorials. Curs rera curs els professors ens veiem abocats a sospesar diversos criteris per escollir-los i recomanar-los, subjectes a una oferta cada vegada més àmplia, producte dels interessos tant didàctics com comercials que estan involucrats en el seu disseny i comercialització.

Diversos aspectes d'aquest tipus de llibres de text s'han convertit en un focus important en la investigació didàctica, entre ells la seva dimensió retòrica; és a dir, les estratègies que utilitzen els qui intervenen en el disseny per 'convèncer' el lector que el que en ells s'explica és útil per pensar, parlar i actuar de manera científica sobre el món.

En aquestes estratègies retòriques dels llibres de text s'inclouen missatges addicionals a les lleis, teories i els conceptes, que encara que són generalment els mateixos per a un nivell determinat, acordats per normatives escolars i un coneixement científic consensuat, s'aborden des d'estratègies retòriques amb intencions comunicatives diferents segons el discurs, els exemples, les gràfiques i la seqüència que utilitzen.

Aquest treball es centra en la taula periòdica (i en la llei que la sustenta), la importància de la qual és innegable en l'ensenyament de la química, i el desenvolupament històric de la qual representa una etapa clau en la nostra cultura, per observar com la retòrica en la presentació d'aquest contingut per part dels llibres de text de batxillerat pot comunicar missatges diversos en altres àmbits importants com la concepció del coneixement científic, els valors que sustenten i dirigeixen la seva pràctica i evolució, les actituds i aptituds que ha de tenir un alumne, les actituds que ha de tenir el professor, com s'ha d'ensenyar la ciència, com s'ha d'avaluar, etc...aspectes que han de ser determinants en l'elecció i ús dels llibres de text.

ENSENYAMENT/APRENTATGE DE LA FORMULACIÓ QUÍMICA EN L'ESO I ACTITUDS DELS ESTUDIANTS ENVERS LA QUÍMICA

Carles Furió Más,¹ Míriam Esparza García²

¹Universitat de València. Departament de Didàctica de les Ciències Experimentals i Socials

²IES Pedreguer (Alacant)

El professorat de Física i Química sol donar prou importància a la formulació química en els cursos de 3r i 4rt de Ciències de l'ESO invertint temps i esforços excessius en un currículum escolar que té com finalitat prioritària aconseguir l'alfabetització científica dels adolescents que estan iniciant-se en l'estudi dels canvis químics. En aquest treball s'aborda el problema de com pot influir l'ensenyament convencional de la formulació de les substàncies químiques en la imatge de la Química i en les actituds d'aquells estudiants envers futurs estudis de Química.

Així doncs, s'analitzarà quines són les raons aportades pel professorat que justifiquen la rellevància que se li dona a la formulació química i com és el seu procés d'ensenyament/aprenentatge convencional. Es parteix de la hipòtesi crítica de que el professorat té concepcions inadequades respecte a la funció interpretativa que ha de donar al llenguatge químic que fa servir a classe així com respecte a les relacions entre els nivells de representació macroscòpica i submicroscòpica a utilitzar en la formulació. D'altra banda, es suposa que, en la pràctica, l'ensenyament afavoreix un aprenentatge memorístic basat en repetir un algoritme cec on els estudiants han d'aprendre els símbols dels elements i les seves valències sense que sàpiguen quins són els significats d'aquests conceptes. També es tractarà de veure en quina mesura les estratègies d'ensenyament emprades fan que els estudiants adquireixen una imatge pobra i socialment descontextualitzada de la Química que no impulsa el seu interès i curiositat envers futurs estudis d'aquesta disciplina. Es presentaran els dissenys utilitzats per posar a prova les hipòtesis esmentades abans i els resultats obtinguts.

**RAONAMENT ESPONTANI EN CLASSES DE CIÈNCIES Y TEORIES
ARGUMENTATIVES**

Aikaterini Konstantinidou¹, Marina Castells¹

¹ Universitat de Barcelona

El propòsit de la nostra recerca és la utilització de la teoria clàssica d'Aristòtil, *Retòrica* i *Tòpics*, per tal d'entendre les concepcions errònies dels estudiants en ciències i convèncer-los dels conceptes científics. Aquests llibres d'Aristòtil contenen tòpics (topoi) que poden ser considerats com esquemes argumentatius, que en part, almenys, podem suposar que formaven part de la manera comuna de raonar dels seus contertulians. Amb aquests 'tòpics' analitzem diverses preconcepcions dels estudiants de secundària obligatòria i hi reconeixem els esquemes que els estudiants fan servir o sobre els que basen els seus arguments. Un cop trobats els esquemes més comuns, pensem com podem fer servir aquests mateixos esquemes, o altres de similars, per persuadir els estudiants de les idees científiques. La nostra hipòtesi és que els estudiants podran acceptar més fàcilment que les seves idees són insuficients o inadequades per a explicar els fenòmens naturals, quan es trobin amb arguments que estiguin basats en els seus mateixos esquemes, però en una forma que donin suport al punt de vista científic. Argumentar com argumenten els estudiants i usar les seves mateixes estratègies de persuasió pot ser una eficient estratègia didàctica

EVOLUCIÓ DEL MODEL ATÒMIC EN ELS LLIBRES DE TEXT

Ainoa Marzàbal Blancafort¹, Mercè Izquierdo², Alfons Zarzoso³

¹ Escola Sadako. ² Departament de Didàctica de les Ciències (UAB) ³ Museu d'Història de la Medicina de Catalunya

A principis del segle XX la comunitat científica estava en un procés de transició des de la química descriptiva tradicional, que es basava en l'experimentació, cap a la química física, on la química passava a ser una construcció teòrica basada en lleis i teories que anaven més enllà de les espècies que hi intervenien. Aquest procés portava implícit un canvi en la manera d'entendre la Química, i per tant també en la manera d'ensenyar-la. En els llibres de text de química per als cursos universitaris d'aquesta època s'observa la coexistència d'aquests dos models, i com la química física dóna peu, finalment, a la química general. En el cas de l'àtom, amb la construcció física de l'àtom dels químics, el procés d'incorporació de les reformulacions del model és especialment interessant, ja que va ser un procés complex i llarg que els llibres de text no podien ignorar.

Hem centrat l'estudi en el Manual de Química Moderna, un llibre de química escrit per l'ideòleg, director i professor de l'Institut Químic de Sarrià, el pare Eduardo Vitoria, perquè en va escriure catorze edicions entre 1916 i 1955, i és en aquestes edicions successives que podem veure com va incorporant totes les novetats referents al model atòmic.

La incorporació de nous continguts és una decisió que pren l'autor, i que està estretament lligat al seu discurs en el text, a la seva narrativa, en definitiva al seu model de ciència i al seu model didàctic. Aquesta incorporació no pot ser feta de qualsevol manera, sinó que ha de tenir en compte el sistema conceptual que presenta el llibre per ampliar-lo per tal que el llibre continuï constituint una unitat de significat, i tingui sentit per als seus alumnes.

El Manual de Química Moderna ens proporciona un exemple de com es poden anar fent aquestes incorporacions des de la perspectiva d'una ciència que ha de tenir uns fonaments sòlids, però que ha de ser crítica en el seu avenç.

ÚS DE MODELS TEÒRICS EN L'ENSENYAMENT DE LA QUÍMICA A LES ESCOLES

Merino, C.

Departament de Didàctica de les Matemàtiques i de les Ciències Experimentals

Universitat Autònoma de Barcelona

Des de la filosofia de les ciències (Guiere, 1988) es proposa un 'model cognitiu de ciència' que pot utilitzar-se també per a comprendre el procés com aprendre ciències (Izquierdo & Adúriz-Bravo, 2003). Sota aquesta perspectiva s'utilitza un concepte semàntic de Teoria, segons el qual aquesta es caracteritza pel conjunt dels seus Models Teòrics, que comparteixen les mateixes 'regles de joc' (el que es pot fer i el que no es pot fer en intervenir en els fenòmens segons la teoria) i una mateixa representació del que passa quan s'intervé en ells. Aquests Models són 'similars' entre si i similars a conjunts de fenòmens. L'ajustament entre les característiques dels fenòmens i el Model es realitza mitjançant Hipòtesis Teòriques que permeten contrastar les previsions del Model amb els resultats experimentals.

Així, la Teoria adquireix significat en els seus Models vinculats als fenòmens; les hipòtesis teòriques, experimentals, van establint com cal treballar i argumentar segons la Teoria General, que va adquirint alhora significat pràctic.

Considerem que un dels problemes que manifesta l'ensenyament de la química en primària i secundària és que els seus Models Teòrics no són prou 'visibles' com els docents voldrien. En la present treball, vam abordar una proposta d'una autèntica 'química de les substàncies' centrada en la intervenció en Canvis Químics concrets; els àtoms (la teoria atòmica els electrons, els enllaços..) s'introdueixen amb un procés de 'modelització'. Amb això, pretenem ensenyar a fer ciència (experimentant, llegint, redactant informes, comparant amb aportacions d'altres matèries). L'activitat científica que sosté, en aquest cas, l'aprenentatge, permetria desenvolupar una de les principals competències humanes: la capacitat de pensar de manera teòrica, d'interpretar el que es veu i es toca, d'intervenir en els fenòmens i de preveure'n de futurs, en termes d'entitats abstractes però amb significat experimental.

EL PROCÉS DE MODELITZACIÓ A PARTIR DE LA HISTORIA DE LES CIÈNCIES: EQUILIBRI QUÍMIC

José Omar Zúñiga Carmona¹,

¹ Universidad Autónoma de Barcelona. (UAB).

Universidad del Cauca. Popayán. Colombia

La comunicació que es presenta fa referència a la investigació que estic realitzant en el Programa de Doctorat en Didàctica de les Ciències Experimentals de la UAB, que formarà part de la tesi doctoral. En aquest cas, es presentaran avanços en el disseny, aplicació i posterior anàlisi d'una seqüència didàctica en la que es pretindrà desenvolupar un procés de modelització amb un grup d'estudiants, prenent com a referència –des del punt de vista disciplinar- el tema de l'equilibri químic i –des del punt de vista interdisciplinari- les contribucions que fa tant la historia com la filosofia de l'ensenyament de les ciències.

Aquesta investigació té dos tipus d'antecedents: un de tipus metodològic i un altre de tipus teòric/conceptual. L'antecedent metodològic es basa en la realització d'una investigació ja conclosa (Zúñiga C., J.O, 2007) en la que es van analitzar les explicacions elaborades pels estudiants en una classe de química sobre l'estructura dels materials a partir de maquetes o models. La realització d'aquesta primera investigació va aportar els instruments i categories per a l'anàlisi de la seqüència didàctica que s'implementarà en aquesta segona investigació que té el propòsit d'analitzar com el procés de modelització proposat en la seqüència didàctica contribueix a la producció de significat en els estudiants sobre la noció d'equilibri químic.

L'antecedent teòric/conceptual es fonamenta en la relació entre la filosofia i la historia de la ciència i la seva contribució a l'ensenyament de les ciències. El punt de partida, en aquest cas, és que la organització horitzontal de la historia (Kragh, 1898) permet analitzar com es va construir la noció d'equilibri químic al llarg del temps, esperant que l'anàlisi permeti dissenyar activitats didàctiques que siguin pertinents tant per a les explicacions dels professors en la classe de ciències com per a la producció de significats en els estudiants, en aquest cas, sobre l'equilibri químic.